

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON
H. GEIGER

115. BAND. 3. UND 4. HEFT

MIT 17 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 29. FEBRUAR 1940)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1940

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die **Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24**, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahnenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-) Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche **Textänderungen**, werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.

Aufnahmebedingungen.

Nur solche Arbeiten können in die Zeitschrift für Physik aufgenommen werden, die den folgenden

Richtlinien

genügen:

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.

2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrund des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.

3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Zieles einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.

4. Die Beschreibung von Versuchsaapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse. Die bildliche Wiedergabe von Apparaten soll durch schematische Zeichnung, nicht durch Photographie erfolgen.

5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.

6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.

7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.

8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.

9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.

10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.

11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können nicht in voller Breite aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien entsprechen. Die Auszüge sind in einer Fußnote als gekürzte Dissertation usw. zu kennzeichnen.

12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

Der Herausgeber: H. Geiger.

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium II der Siemenswerke.)

Zur Frage des Schallstrahlungsdruckes.

Von G. Richter, Berlin-Siemensstadt.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. November 1939.)

Es wird im folgenden versucht, die Widersprüche aufzuklären, die neuerdings in der Frage des Schallstrahlungsdruckes zwischen den alten Ergebnissen Lord Rayleighs und denen einer kürzlich erschienenen Arbeit von Cl. Schaefer zutage getreten sind. Zum besseren Verständnis wird zunächst eine kurze Darstellung der Theorie des Schallstrahlungsdruckes nach Lord Rayleigh, M. P. Langevin und M. L. Brillouin gegeben und daran der Grund der Diskrepanz in der verschiedenen Wahl einer Integrationskonstanten gefunden, die ganz verschiedenen experimentellen Anordnungen zugeordnet werden müssen: Die Resultate von Cl. Schaefer beziehen sich auf ein Schallfeld, das in Verbindung mit einem unter Normaldruck stehenden Reservoir ruhender Flüssigkeit steht, so daß bei Schallerregung die mittlere Massendichte im Wellenfeld sich ändern kann. Der von Lord Rayleigh betrachtete Fall wird dagegen in einem von starren Wänden allseitig begrenzten Schallraum realisiert, in dem also die mittlere Materiedichte unveränderlich ist. Ferner wird gezeigt, daß in Übereinstimmung mit M. L. Brillouin, aber im Gegensatz zu Lord Rayleigh und Cl. Schaefer, der Impuls einer rein periodischen Schallwelle für jedes Druckgesetz verschwindet. Zum Schluß wird eine neue Ableitung der im Fall ebener Wellen im allseitig starr begrenzten Volumen bei beliebiger Zustandsgleichung auftretenden Druckwirkungen gegeben.

1. *Einleitung.* Der aus zahlreichen experimentellen Untersuchungen bekannte Schallstrahlungsdruck in Flüssigkeiten und Gasen wurde erstmalig von Lord Rayleigh¹⁾ theoretisch erkannt und näher begründet. Seine Überlegungen wurden später besonders von Langevin²⁾ und Brillouin³⁾ weitgehend ausgebaut und vervollständigt.

Indessen findet man bei den verschiedenen Autoren in mancher Hinsicht einander widersprechende Aussagen, ohne daß der Grund der Abweichung immer klar hervorträte. So gelangt auch Schaefer⁴⁾ in seiner kürzlich erschienenen Arbeit zu einigen wesentlichen Widersprüchen mit den alten Ergebnissen Lord Rayleighs und zu eigentümlichen Schwierigkeiten, die ihn veranlassen, eine weitere Diskussion über den Gegenstand anzuregen. Den Grund der Diskrepanzen führt Schaefer auf einen Widerspruch in

¹⁾ Lord Rayleigh, Phil. Mag. III, 338, 1902; X, 364, 1905. — ²⁾ M. P. Langevin, siehe bei P. Biquard, Rev. d'Acoustique 1, 93, 1932; 2, 315, 1933. — ³⁾ M. L. Brillouin, Ann. de phys. [10] 4, 528, 1925; Physica [5] 1925, S. 396. — ⁴⁾ Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. 35, 473, 1939.

sich in der Rayleighschen Theorie zurück. Da aber — wie wir darlegen werden — die letztere im wesentlichen doch zu Recht besteht und somit die Differenzen ungeklärt bleiben, soll im folgenden auf die Frage des Schallstrahlungsdruckes etwas näher eingegangen werden. Es wird dabei zweckmäßig sein, zunächst den von Lord Rayleigh, Langevin und Brillouin entwickelten Gedankengang, soweit er uns interessiert, in möglichst übersichtlicher Form darzustellen, um anschließend auf die obigen Widersprüche zurückzukommen.

Weiterhin wird in Ergänzung einer Arbeit von Hertz und Mende¹⁾ die dort für den Schallstrahlungsdruck in elastischen Flüssigkeiten mit Hookescher Zustandsgleichung abgeleiteten Beziehungen nach der gleichen

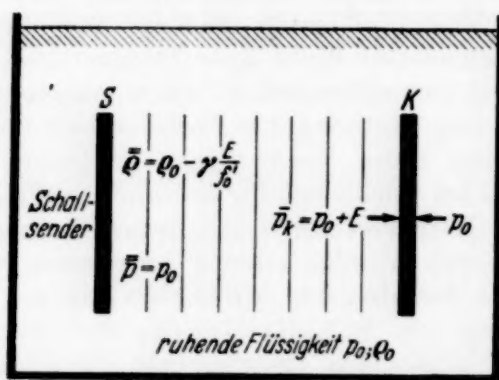


Fig. 1. Schallfeld in Verbindung mit ruhender Flüssigkeit. „Langevin scher“ Schallstrahlungsdruck.

Betrachtungsweise auf neuem Wege für den Fall beliebiger Druckgesetze erweitert. Das Ergebnis stimmt mit dem von Brillouin erhaltenen überein.

2. *Die allgemeine Theorie nach Lord Rayleigh, Langevin und Brillouin.* Wir wollen zur Belebung der Vorstellung bei unseren Betrachtungen von der folgenden Versuchsanordnung ausgehen:

In einer ausgedehnten Flüssigkeitsmenge befinde sich ein Schallsender *S* und ein ideal reflektierender „Kolben“ *K* in der Anordnung nach Fig. 1. Die von *S* ausgesandten ebenen Schallwellen mögen senkrecht auf *K* einfallen und im Zwischenraum bei passender Frequenz stehende Wellen erzeugen. Ihre Wellenlänge sei hinreichend klein, so daß praktisch nur der Raum zwischen *S* und *K* vom Schall erfüllt wird. Insbesondere sei die Rückseite von *K* schallfrei. Den reflektierenden Kolben *K* denken wir uns als eine starre Platte und beschränken uns zunächst der Kürze halber auf den Fall stehender Wellen. Die Verhältnisse bei laufenden Wellen

¹⁾ G. Hertz u. H. Mende: ZS. f. Phys. 114, 354, 1939.

lassen sich ähnlich behandeln und führen bezüglich des Schallstrahlungsdruckes zu den gleichen Ergebnissen.

Es sei nun $p(t)$ der zeitliche Verlauf des Druckes an einem festen Ort im Schallfeld. Der Schallstrahlungsdruck auf K ist offenbar der Zeitmittelwert der Differenz zwischen dem von links wirkenden Druck p_K und dem rechts vorhandenen Normaldruck p_0 , also gleich $\overline{p_K - p_0}$. Der Strich soll, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, stets die zeitliche Mittelung bezeichnen.

Die Größe \bar{p} erhält man leicht aus der Eulerschen hydrodynamischen Gleichung, welche im Falle einer — wie wir hier voraussetzen wollen — *reibungslosen* und wirbelfreien Flüssigkeit bei Abwesenheit von Volumenkräften lautet:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = - \text{grad} \left(\frac{1}{2} v^2 + P \right), \quad (1)$$

mit

$$P = \int_{p_0}^p \frac{dp}{\varrho}. \quad (2)$$

(\mathbf{v} = Geschwindigkeit, ϱ = Dichte; p und p_0 = Druck und Ruhedruck; $\partial/\partial t$ = ortsfeste Ableitung nach der Zeit t .)

Unser Schallfeld sei nun stationär, d. h. \mathbf{v} in t periodisch. Dann verschwindet zusammen mit $\partial \mathbf{v} / \partial t$ nach (1) auch $\text{grad} \left(\frac{1}{2} \bar{v}^2 + \bar{P} \right)$, da hier die Mittelung über die Zeit und die Gradientenbildung miteinander vertauschbar sind. In dem gesamten von der Flüssigkeit erfüllten Raum gilt somit:

$$\frac{1}{2} \varrho_0 \bar{v}^2 + \varrho_0 \bar{P} = C. \quad (3)$$

C ist eine Konstante bezüglich des Ortes und auch bezüglich t , da wir stationäre Verhältnisse angenommen haben. ϱ_0 , die Dichte der ruhenden Flüssigkeit vom Druck p_0 , wurde links bequemlichkeitshalber als Faktor hinzugefügt ¹⁾.

Die vorstehende Gleichung (3) liefert bereits implizite das exakte Gesetz des Schallstrahlungsdruckes, sobald wir aus (2) die Größe P als Funktion des Druckes p ermitteln können. Wir wollen uns im folgenden auf eine näherungsweise Lösung für kleine Schallamplituden beschränken

¹⁾ Zur Vermeidung von Irrtümern beim Vergleich mit der hier öfters angeführten Arbeit von G. Hertz und H. Mende sei darauf hingewiesen, daß diese Autoren die von uns ϱ_0 und p_0 genannten, auf die ruhende Flüssigkeit bezüglichen Größen mit ϱ_r und p_r bezeichnen, dagegen mit ϱ_0 bzw. p_0 unsere Mittelwerte im Schallfeld $\bar{\varrho}$ bzw. \bar{p} .

und dabei die Entwicklungen einschließlich bis zu Größen zweiter Ordnung in der Amplitude treiben, da eine Berücksichtigung der Größen erster Ordnung allein sich nicht als ausreichend erweist.

Aus der Definition (2) folgt durch Einführung der Zustandsgleichung

$$p = f(\varrho) = p_0 + f'(\varrho_0)(\varrho - \varrho_0) + \frac{1}{2}f''(\varrho_0)(\varrho - \varrho_0)^2 + \dots \quad (4)$$

und der Dichte der potentiellen Energie

$$E_p = \frac{1}{2\varrho_0} f'(\varrho_0)(\varrho - \varrho_0)^2 + \dots \quad (5)$$

bis einschließlich der in $(\varrho - \varrho_0)$ quadratischen Glieder:

$$\varrho_0 P = f'_0 \cdot (\varrho - \varrho_0) - (1 - \varrho_0 f'_0/f'_0) E_p = p - p_0 - E_p, \quad (6)$$

wobei zuletzt $(\varrho - \varrho_0)$ mittels (4) und (5) durch $(p - p_0)$ und E_p ersetzt wurde. Schreiben wir noch für die Dichte der kinetischen Energie (bis auf höhere Glieder)

$$E_k = \frac{1}{2} \varrho_0 v^2, \quad (7)$$

und zur Abkürzung

$$\gamma = \frac{\varrho_0 f''(\varrho_0)}{2 f'(\varrho_0)}, \quad (8)$$

so lautet unsere exakte Beziehung (3) in zweiter Näherung

$$\overline{E_k} - \overline{E_p} + \overline{(p - p_0)} = C, \quad (9a)$$

oder

$$\overline{E_k} - (1 - 2\gamma) \overline{E_p} + f'_0 \cdot \overline{(\varrho - \varrho_0)} = C. \quad (9b)$$

Um hieraus die Mittelwerte $\overline{(p - p_0)}$ und $\overline{(\varrho - \varrho_0)}$ in zweiter Näherung zu erhalten, genügt es, für die Energiedichten $\overline{E_k}$ und $\overline{E_p}$ die der ersten Näherung der Schallbewegung (lineare Wellengleichung) entsprechenden Werte einzusetzen. Die Berücksichtigung der quadratischen Glieder in der Wellengleichung ergäbe nur Korrekturen in E , die in höherer Ordnung als E selbst mit abnehmender Schallamplitude verschwinden.

3. *Der Schallstrahlungsdruck in einem mit Gebieten ruhender Flüssigkeit kommunizierenden Schallfeld.* Ist wie im Fall der Fig. 1 der schalldurchstrahlte Raum in Verbindung mit einem Gebiet, in dem die Flüssigkeit ruht und der normale statische Druck p_0 herrscht, so ist dort gewiß $C = 0$ in den Gleichungen (9) und also auch im übrigen Schallfeld.

Der Schallstrahlungsdruck auf K ist damit sehr einfach aus (9a) abzulesen, wenn man beachtet, daß die reflektierende Fläche sich im Druck-

bauch der stehenden Welle befindet, wo $E_k = 0$ und \bar{E}_p gleich der gesamten Energiedichte E wird. Es gilt demnach

$$\overline{p_K} - p_0 = E. \quad (10)$$

Der Schallstrahlungsdruck wird daher unabhängig von der Zustandsgleichung des Schallmediums gleich der Energiedichte, wenn das Schallfeld mit einem Gebiet ruhender Flüssigkeit vom Normaldruck p_0 in Verbindung steht („Langevinscher“ Schallstrahlungsdruck bei Hertz und Mende, l. c.).

Unsere Beziehungen (9) gestatten noch folgende bemerkenswerte Aussagen über die Zeitmittelwerte von Druck und Dichte in einer stehenden Welle:

1. Das Zeitmittel des Druckes an einem festen Ort ist nach (9a)

$$\bar{p} = \bar{p}_0 + \bar{E}_p - \bar{E}_k. \quad (11)$$

\bar{p} schwankt also räumlich um seinen Mittelwert p_0 um $\pm E$ mit der Periode einer halben Wellenlänge. Der raumzeitliche Mittelwert von p ist dabei wegen $\bar{\bar{E}}_p = \bar{\bar{E}}_k$

$$\bar{\bar{p}} = p_0. \quad (12)$$

(Die zweite Überstreichung soll stets die räumliche Mitteilung anzeigen.)

2. Der Zeitmittelwert der Dichte ändert sich im Wellenfeld von Ort zu Ort laut Gleichung (9b) nach

$$\bar{\varrho} = \varrho_0 + [(1 - 2\gamma)\bar{E}_p - \bar{E}_k]/f'_0. \quad (13)$$

$\bar{\varrho}$ und \bar{p} stehen demnach nicht in der gleichen Beziehung zueinander wie ϱ und p selber auf Grund der Zustandsgleichung (4).

Eine weitere Mittelung von (13) über den Raum gibt als mittlere Dichte im Schallfeld mit $\bar{\bar{E}}_k = \bar{\bar{E}}_p = \frac{1}{2}E$

$$\bar{\bar{\varrho}} = \varrho_0 - \gamma E/f'_0. \quad (14)$$

Bei Erregung einer Schallschwingung zwischen S und K strömt also Flüssigkeit in den Schallraum hinein oder aus demselben hinaus, bis dort die obige mittlere Dichte $\bar{\bar{\varrho}}$ erreicht wird¹⁾. Ob die Dichte größer oder kleiner wird, hängt von der speziellen Form des Druckgesetzes ab. Die folgende Tabelle enthält für drei der gebräuchlichsten Zustandsgleichungen die uns interessierenden Größen, von denen die fraglichen Dichteänderungen abhängig sind.

¹⁾ Aus (14) ist übrigens ersichtlich, daß es in unserer zweiten Näherung belanglos ist, ob im Ansatz (5) zur Berechnung von E_p im Schallfeld von ϱ_0 oder von $\bar{\bar{\varrho}}$ ausgegangen wird.

Zustandsgleichung		$f'(\varrho_0)$	$\gamma = \frac{\varrho_0 f''(\varrho_0)}{2 f'(\varrho_0)}$
Adiabate	$p = \frac{c^2}{\kappa \varrho_0^{\kappa-1}} \varrho^{\kappa}$	c^2	$\frac{1}{2}(\kappa - 1)$
Boyle	$p = c^2 \varrho$	c^2	0
Hooke	$p = \text{const} - \frac{c^2 \varrho_0^2}{\varrho}$	c^2	-1

$c = \sqrt{f'(\varrho_0)}$ ist die Schallgeschwindigkeit bei kleinen Amplituden, $\kappa = c_p/c_v$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen.

Die mittlere Dichte im Schallfeld wird also in realen Gasen um $(\kappa - 1) E/2 c^2$ kleiner, in Flüssigkeiten dagegen um E/c^2 größer als die der

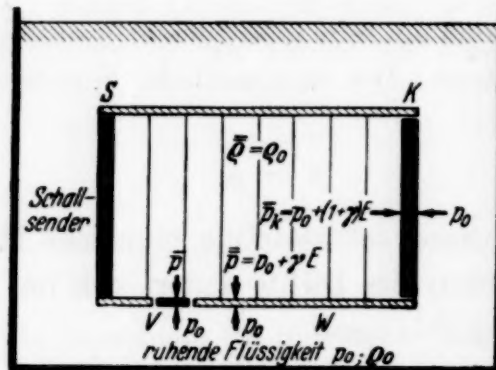


Fig. 2. Homogenes Schallfeld im starr begrenzten Volumen.
„Rayleighscher“ Schallstrahlungsdruck.

ruhenden Umgebung. Nur im Falle des Boyle'schen Gesetzes, das jedoch hier lediglich ein formales Interesse beansprucht, bleibt sie unverändert. Die Dichteänderungen sind allerdings bei normalen Werten von E und c sehr klein.

4. Der Schallstrahlungsdruck in einem von starren Wänden begrenzten Schallfeld. Verhindert man aber künstlich die eben betrachteten Dichteänderungen, indem man das Schallfeld z. B. durch ein vollkommen geschlossenes starres Rohr umgrenzt (Fig. 2), so ergeben sich dadurch ganz andere Verhältnisse, und der Überdruck auf den Kolben K wird abhängig von der Form der Zustandsgleichung. Dieser Fall entspricht dem erstmalig von Lord Rayleigh behandelten („Rayleighscher“ Schallstrahlungsdruck bei Hertz und Mende, l. c.).

Auch hier können wir aus den Gleichungen (9) leicht die Druck- und Dichteverhältnisse ableiten. Zur Bestimmung von C nehmen wir über (9b)

noch das räumliche Mittel und haben dabei $\overline{\varrho} - \varrho_0 = 0$ zu setzen, da die Flüssigkeitsmenge im Rohr konstant bleibt. Wegen $\overline{E}_k = \overline{E}_p = \frac{1}{2} E$ wird dann $C = \gamma E$, und als Überdruck auf K ergibt sich damit nach (9a)

$$\overline{p_K - p_0} = (1 + \gamma) E. \quad (15)$$

Der Schallstrahlungsdruck wird also jetzt von der Zustandsgleichung abhängig. Im Falle des Hookeschen Gesetzes ist er Null, beim Boyleschen Gesetz gleich E und bei der Adiabate sogar $\frac{1}{2} (\kappa + 1) E$.

Charakteristisch für den vorliegenden Fall ist, daß neben dem Überdruck auf K auch ein solcher auf die Seitenwand W (Fig. 2) auftritt. In einer stehenden Welle ist dieser Seitendruck \bar{p} von Ort zu Ort verschieden, und zwar gilt nach (9a)

$$\overline{p - p_0} = \gamma E + \overline{E}_p - \overline{E}_k. \quad (16)$$

Der raumzeitliche Mittelwert des Überdruckes auf die Seitenwand wird:

$$\overline{\overline{p - p_0}} = \gamma E. \quad (17)$$

Er ist beim Hookeschen Gesetz gleich $-E$, beim Boyleschen gleich Null und bei der Adiabate $\frac{1}{2} (\kappa - 1) E$.

Der „Rayleighsche“ Schallstrahlungsdruck auf K ist somit in Übereinstimmung mit einer allgemeinen Impulsbetrachtung bei Hertz und Mende in jedem Fall genau um die Energiedichte E größer als der mittlere Seitendruck auf W . Seine Abweichung vom Wert E ist ausschließlich bedingt durch die von den starren Begrenzungswänden erzwungene Unveränderlichkeit der mittleren Massendichte des Schallraumes. Es ist daher nicht ohne Interesse, kurz auch den Fall einer teilweise nachgiebigen Seitenwand zu betrachten, welche wir uns etwa durch einen losen Stempel V (Fig. 2) in einer Öffnung der sonst starren Wand W realisiert denken. Die Trägheit des Stempels V soll verhindern, daß die Schallschwingungen in den äußeren Raum eindringen. Der Stempel wird sich dann jedenfalls so einstellen, daß das über seine Fläche gemittelte \bar{p} dem Außendruck p_0 die Waage hält.

Ist nun dieser bewegliche Teil groß gegen die Wellenlänge, so stellt er sich wegen (17) derart ein, daß die Dichte im Innern dem Wert (14) entspricht ¹⁾ und diese Dichteänderung reduziert den Schallstrahlungsdruck (15) gerade auf die Energiedichte E .

¹⁾ Diese mittlere Massendichte im Schallfeld kann man für den gegenwärtigen Fall auch direkt aus der Zustandsgleichung (4) entnehmen, welche sich mit (5) und (8) auch in der Form $p - p_0 = f'_0 \cdot (\varrho - \varrho_0) + 2\gamma E_p \dots$ schreiben läßt. Setzt man hierin $\overline{p - p_0} = 0$, so folgt unmittelbar $\overline{\varrho} = \varrho_0 - \gamma E / f'_0$.

Ist dagegen der bewegliche Stempel klein im Vergleich zur Wellenlänge, so wird von seiner Lage im Wellenfeld die Druckwirkung auf K stark beeinflußt, und man erhält aus (9a)

$$\overline{p_K} - \overline{p_0} = E + (\overline{E_k})_V - (\overline{E_p})_V,$$

wo $(\overline{E_k})_V$ und $(\overline{E_p})_V$ die betreffenden Größen an der Stelle des Stempels bedeuten.

Man könnte nun vielleicht auf die Vermutung kommen, daß die Druckwirkungen auch dann die gleichen bleiben, wenn man den kleinen Stempel, der ohnehin schon im Mittel keine Kraft aufnimmt, ganz entfernt, so daß die Flüssigkeit durch die nun entstandene Öffnung direkt mit dem Außenraum kommuniziert. In diesem Fall würden sich aber die Wellen durch das Loch hindurch in die äußere Flüssigkeit hinein fortpflanzen, und dieser Umstand riefte eine gänzlich veränderte Druckverteilung hervor. Wir hätten dann nämlich die Verhältnisse des Abschnittes 3 vor uns, und der Überdruck auf K würde dementsprechend für jede Zustandsgleichung gleich E . Ein kleines bewegliches Wandstück und eine gleich große Öffnung sind somit nicht ohne weiteres einander äquivalent.

5. *Vergleich mit den Ergebnissen von Schaefer.* Nachdem wir im bisherigen die Druckwirkungen einer periodischen Schallschwingung unter verschiedenen experimentellen Bedingungen behandelt haben, können wir nunmehr auch auf die Widersprüche eingehen, welche neuerdings Schaefer zwischen seinen eigenen Ergebnissen und denen Lord Rayleighs findet.

Die erste dieser Diskrepanzen besteht darin, daß Schaefer für den Schallstrahlungsdruck zu unserer Gleichung (10) gelangt, Lord Rayleigh dagegen zur Gleichung (15). Der Grund dürfte im folgenden liegen:

Schaefer setzt in seiner Arbeit ¹⁾ die unserem C entsprechende Integrationskonstante χ (genauer ist $\chi(t) = C$) von vornherein de facto gleich Null. Zwar wird sie zunächst in das Geschwindigkeitspotential Φ mitbezogen gedacht, sie wird aber später doch nicht berücksichtigt. Er erhält daher genau den Fall unseres Abschnittes 3 (Schallfeld in Verbindung mit ruhender Flüssigkeit).

Der von Lord Rayleigh behandelte Vorgang entspricht aber dem unseres Abschnittes 4, denn er setzt $\overline{p} - \overline{p_0} = 0$, was allerdings von Schaefer beanstandet wird. Da demnach die Rechnungen der beiden Autoren sich auf verschiedene Versuchsbedingungen beziehen, ist es verständlich, daß beide zu verschiedenen Ergebnissen gelangen.

¹⁾ Cl. Schaefer, l. c., S. 475.

Der von Schaefer konstruierte Widerspruch in sich in der Rayleighschen Rechnung, daß nämlich die Bedingung $\overline{\varrho} - \varrho_0 = 0$ unvereinbar sei mit der von Lord Rayleigh benutzten ersten Näherung für Φ [d. h. für E in unseren Gleichungen (9)], verschwindet im übrigen, wenn die freie Verfügbarkeit der Konstanten γ (bzw. C) berücksichtigt und diese nicht von vornherein gleich Null gesetzt wird. In der Tat widerspricht nach (9b) $C = 0$ der Bedingung $\overline{\varrho} - \varrho_0 = 0$, wohl aber verträgt sich letztere mit der Annahme $C \neq 0$, wie überhaupt durch geeignete Wahl von C (bzw. γ) jedem beliebigen Wert für $\overline{\varrho} - \varrho_0$ genügt werden kann.

Des weiteren findet Schaefer eine zweite Unstimmigkeit mit Lord Rayleigh bei der Frage nach dem Impuls laufender Wellen. In Analogie zum Impuls einer elektromagnetischen Strahlung hat man versucht, auch den Schallstrahlungsdruck auf einen von der Schallwelle als Ganzes mitgeführten Impuls zurückzuführen, der mit der Phasengeschwindigkeit der Wellen transportiert werden sollte. Für diese Impulsdichte erhält Lord Rayleigh den Betrag $J = (1 + \gamma) E/2c$, Schaefer dagegen einfacher $J = E/c$.

Nun haben bereits Brillouin (mit Ehrenfest) und neuerdings Hertz und Mende darauf hingewiesen, daß eine rein periodische Welle überhaupt keinen Impuls mit sich führen kann. In der Tat bedeutet ja ein endlicher Impuls einen Massentransport, und die von Lord Rayleigh und Schaefer ermittelten Impulsdichten können daher nur einer Gleichströmung angehören, die einer rein periodischen Schallbewegung überlagert ist.

Die Impulsdichte einer ebenen, z. B. in der x -Richtung laufenden Welle ist $J = \overline{\varrho v^x}$, wo „ $-x$ “ die Mittelung über x bedeutet. Nach Earnshaw¹⁾ besteht nun in einer solchen Welle die folgende Beziehung zwischen v und ϱ :

$$v = \int_{\varrho_v}^{\varrho} \frac{V f'(\varrho)}{\varrho} d\varrho = c \frac{\varrho - \varrho_v}{\varrho_v} - c \frac{1 - \gamma}{2} \left(\frac{\varrho - \varrho_v}{\varrho_v} \right)^2 \dots \quad (18)$$

wo ϱ_v diejenige Dichte bedeutet, bei der im Schallfeld $v = 0$ wird. Damit ergeben sich für J die beiden Formen²⁾

$$J = c (\overline{\varrho - \varrho_v^x}) + \frac{1}{2c} (1 + \gamma) E = \varrho_v \left(\overline{\frac{v^x}{v}} + \frac{1}{c} \overline{\frac{v^x}{v^2}} \right). \quad (19)$$

¹⁾ S. Earnshaw, Phil. Trans. 1860, S. 146, s. a. Cl. Schaefer, l. c.

— ²⁾ Man beachte, daß in 2. Näherung genau $E_p = c^2 (\varrho - \varrho_v)^2 / 2 \varrho_v$ und in der laufenden Welle $2 \overline{E_p^x} = E$ gesetzt werden kann.

Schaefer setzt hier $\overline{v}^x = 0$, während Lord Rayleigh die mittlere Dichte $\overline{\rho}^x = \rho_v$ annimmt. Beide Mittelwerte entsprechen aber nicht einer rein periodischen Wellenbewegung, für die vielmehr $\overline{v}^x = -\overline{v^2}/c$ und entsprechend nach (18) $\overline{\rho}^x - \rho_v = -(1 + \gamma) E/2 c^2$ zu setzen wäre. Es ist ersichtlich, daß dann die Impulsdichte J nach (19) verschwindet. Der Schallstrahlungsdruck steht demnach mit dem Impuls ρv der Schallwelle in keiner Beziehung. Daß dagegen der Impulstransport ρv^2 für die Druckwirkung einer Welle von maßgebender Bedeutung ist, wurde zuerst von Brillouin und kürzlich auch von Hertz und Mende ausführlich gezeigt.

Den obigen Mittelwert \overline{v}^x von v erhält man leicht aus folgender Überlegung: Es sei (wie bei Hertz und Mende) a die Ruhelage eines Flüssigkeitsteilchens, $s = s(a; t)$ seine Elongation zur Zeit t und $x = a + s$ sein augenblicklicher Ort. Die Geschwindigkeit v^* eines Teilchens, das seine Ruhelage bei a hat, ist $v^*(a; t) = \partial s(a; t)/\partial t$. Also erhält man für die Geschwindigkeit v der Teilchen, die jeweils gerade die Stelle x passieren, und die somit von der Ruhelage $x - s$ ausgegangen sind:

$$v(x) = v^*(x - s) = v^*(x) - s \partial v^*(x)/\partial x.$$

Hieraus findet man durch Mittelbildung über x die angegebene Formel, wenn man berücksichtigt, daß in einer laufenden Welle $s = s(a - ct)$ eine in erster Näherung periodische Funktion des Arguments $a - ct$ ist, woraus folgt, daß $\overline{v^*(x)}^x = 0$ und (nach partieller Integration)

$$\overline{s \cdot \partial v^*(x)/\partial x}^x = \overline{(v^*(x))^2}/c,$$

was bis auf höhere Glieder auch gleich $\overline{v^2}/c$ zu setzen ist. Die Berücksichtigung der Deformation der laufenden Welle (zweite Näherung für s) würde im übrigen an unserem Resultat innerhalb der benutzten Näherung nichts ändern.

6. Erneute Ableitung der Druckwirkungen ebener Schallwellen im starr begrenzten Volumen. Es möge hier abschließend gezeigt werden, daß man die früher erhaltenen Ergebnisse über die Druckwirkungen ebener Schallwellen im geschlossenen Volumen auch direkt aus der Zustandsgleichung und der Wellengleichung entnehmen kann, ohne auf die etwas unanschaulichen allgemeinen Beziehungen (9) zurückzugehen. Im speziellen Fall des Hooke'schen Gesetzes wurde dies bereits von Hertz und Mende ausgeführt, während wir hier den Fall beliebigen Druckgesetzes betrachten wollen, und zwar gleichzeitig sowohl bei stehenden als auch bei laufenden Wellen.

Die Zustandsgleichung (4) läßt sich mit Hilfe von (5) und (8) offenbar in folgender Form schreiben

$$p - p_0 = f'(\varrho_0) (\varrho - \varrho_0) + 2\gamma E_p + \dots \quad (20)$$

Daraus ergibt sich unmittelbar als raumzeitlicher Mittelwert des Überdruckes auf die Seitenwand W (Fig. 2) wegen $\overline{\varrho - \varrho_0} = 0$ und $\overline{E_p} = E/2$

$$\overline{p - p_0} = \gamma E, \quad (21)$$

womit ein früheres Resultat aus Abschnitt 4, Gleichung (17) auf einfachste Weise wiedergewonnen ist.

Wir wollen nunmehr auch den „Rayleighschen“ Schallstrahlungsdruck auf K direkt aus (20) ermitteln. Dieser hat, wie sich leicht überlegen läßt, bei stehenden wie bei laufenden Wellen allgemein den Wert $\overline{p^* - p_0}$, wenn wir mit $p^* = p^*(a; t)$ den zeitlichen Verlauf des Druckes an einem und demselben Teilchen mit der Ruhelage a bezeichnen (siehe Hertz und Mende, l. c.). Wir bilden also aus (20) das Zeitmittel bei konstantem a und erhalten

$$\overline{p^* - p_0} = f'_0 \cdot \overline{(\varrho^* - \varrho_0)} + 2\gamma \overline{E_p^*}, \quad (22)$$

wobei der Stern an ϱ und E andeuten soll, daß die betreffenden Größen genau wie p^* immer am gleichen Teilchen zu nehmen sind. In unserer Näherung ist nun einfach $\overline{E_p^*} = \overline{E_p}$. Der Wert für $f'_0 \cdot \overline{(\varrho^* - \varrho_0)}$ ergibt sich wie folgt:

Aus geometrischen Gründen ist

$$\varrho^*(a; t) = \varrho_0 \left(1 + \frac{\partial s}{\partial a}\right)^{-1} = \varrho_0 \left(1 - \frac{\partial s}{\partial a} + \left(\frac{\partial s}{\partial a}\right)^2 - \dots\right), \quad (23)$$

also

$$f'_0 \cdot \overline{(\varrho^* - \varrho_0)} = -f'_0 \varrho_0 \overline{\left(\frac{\partial s}{\partial a}\right)} + f'_0 \varrho_0 \overline{\left(\frac{\partial s}{\partial a}\right)^2}. \quad (24)$$

Hier ist unmittelbar $f'_0 \varrho_0 \overline{(\partial s / \partial a)^2} = 2 \overline{E_p}$. Um aber $\overline{\partial s / \partial a}$ zu erhalten, müssen wir auf die Wellengleichung zurückgreifen. Diese lautet bis einschließlich der in s quadratischen Glieder

$$f'_0 \frac{\partial^2 s}{\partial a^2} - \frac{\partial^2 s}{\partial t^2} = f'_0 (1 + \gamma) \frac{\partial}{\partial a} \left(\frac{\partial s}{\partial a}\right)^2,$$

was man leicht bestätigt, wenn man in der Beschleunigungsgleichung $\varrho_0 \partial^2 s / \partial t^2 = -\partial p^* / \partial a$ in p^* die Dichte nach (23) einführt. Eine Integration über a ergibt:

$$f'_0 \frac{\partial s}{\partial a} - \frac{\partial^2}{\partial t^2} \int s da = f'_0 (1 + \gamma) \left[\left(\frac{\partial s}{\partial a}\right)^2 + I \right].$$

I bedeutet eine Integrationskonstante, die eventuell von t abhängen kann. Bildet man nun das zeitliche Mittel, so verschwindet offenbar der zweite Term links. Die Konstante \bar{I} ist dann im übrigen dadurch bestimmt, daß

bei weiterer Mittelung über a auch $(\partial s / \partial a) = 0$ sein muß. Man erhält:

$$f_0' \bar{\rho}_0 \frac{\partial \bar{s}}{\partial a} = f_0' \bar{\rho}_0 (1 + \gamma) \left[\left(\frac{\partial \bar{s}}{\partial a} \right)^2 - \left(\frac{\partial s}{\partial a} \right)^2 \right]$$

und damit nach (24)

$$f_0' (\bar{\rho}^* - \bar{\rho}_0) = (1 + \gamma) E - 2\gamma \bar{E}_p. \quad (25)$$

Schließlich liefert (22) als „Rayleighschen“ Schallstrahlungsdruck auf K

$$\bar{p}^* - \bar{p}_0 = (1 + \gamma) E. \quad (26)$$

Für eine stehende Welle geht dieser Ausdruck, wie zu erwarten, über in unsere Gleichung (15), denn offenbar wird im Druckbauch am reflektierenden Kolben p^* identisch mit p_K . Da nun unsere Ableitung sowohl für die stehende als auch für die laufende Welle gilt, erkennt man, daß die Beziehungen zwischen der Druckwirkung und der Energiedichte einer Schallwelle in beiden Fällen die gleichen sind.

Zum Schluß danke ich Herrn Dr. H. Barwich für verschiedentliche Diskussionen über die hier behandelten Fragen.

Zur Diskussion über den Schallstrahlungsdruck.

Von Clemens Schaefer in Breslau.

(Eingegangen am 24. November 1939.)

Seit dem Erscheinen meiner Arbeit ¹⁾ über den Strahlungsdruck sind zwei Arbeiten zur gleichen Frage veröffentlicht worden, von G. Hertz und H. Mende ²⁾ und von G. Richter ³⁾. Außerdem hatte ich eine Diskussion mit Herrn G. Richter über das in Rede stehende Problem. Als Resultat dieser Diskussion kann folgendes festgestellt werden:

1. Die sich allgemein in der Literatur, in den Lehr- und Handbüchern befindende Behauptung, der Schallstrahlungsdruck habe den Wert (nach Rayleigh)

$$\overline{\Delta p} = \frac{1 + \kappa}{z} \bar{E},$$

ist in dieser allgemeinen Fassung unrichtig. Diese Formel trifft nur für einen speziellen Fall von geringer praktischer Bedeutung zu und z. B. nicht in den experimentellen Untersuchungen von Zernow, die die Rayleighsche Formel nichtsdestoweniger bestätigen zu können glaubten.

2. In vielen Fällen, die bei den praktischen Anwendungen die entscheidende Rolle spielen, gilt vielmehr die Gleichung

$$\overline{\Delta p} = \bar{E},$$

die ich in meiner Arbeit (l. c.) abgeleitet hatte, ohne zu wissen, daß dies bereits von Langevin ⁴⁾ und von Brillouin ⁵⁾ geschehen war ⁶⁾.

Ich glaubte, nachgewiesen zu haben, daß die Rayleighsche Gleichung unter allen Umständen falsch sei, während, wie oben hervorgehoben, die Diskussion mit Herrn Richter mich überzeugt hat, daß in einem speziellen

¹⁾ Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. **35**, 473, 1939. — ²⁾ G. Hertz u. H. Mende, ZS. f. Phys. **114**, 354, 1939. — ³⁾ G. Richter, ebenda **115**, 97, 1940. — ⁴⁾ Langevin, Rev. d'Acoustique **1**, 93, 1932; **2**, 315, 1933. — ⁵⁾ Brillouin, Ann. de Phys. **3/4**, 542, 1925; Physica **5**, 396, 1925. — ⁶⁾ Die genannten Arbeiten sind mir entgangen, weil sie in den neuesten Darstellungen der Akustik, sowohl im Handbuch der Physik als dem der Experimentalphysik nicht erwähnt sind, auf die ich mich bezüglich der Literatur verlassen hatte.

Falle die Rayleighsche Gleichung doch zu Recht besteht. Der Grund für unsere frühere Diskrepanz liegt darin, daß ich glaubte, eine Integrationskonstante allgemein gleich Null annehmen zu können, während sie gerade im Rayleighschen Falle von Null verschieden ist.

Damit scheint mir — wenigstens soweit vom Auftreten von Unstetigkeiten abgesehen wird — die Frage endgültig geklärt zu sein.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, November 1939.

Zur Theorie des negativen Glimmlichts.

Von R. Seeliger.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. Dezember 1939.)

Es werden einige Hinweise zur Theorie des Glimmlichts gegeben, die sich beziehen auf von anderen Seiten mitgeteilte Überlegungen, auf die eigentliche Plasmatheorie des Glimmlichts, auf die Anwendbarkeit des Boltzmann-Prinzips und auf einen besonders einfachen Sonderfall, der das Glimmlichtende und die Theorie des Anodenfalls betrifft.

Kürzlich sind drei Arbeiten von Weizel, Rompe und Schön zur Theorie der kathodischen Entladungsteile einer Niederdruckentladung erschienen, deren beide letzten ¹⁾ (II und III) sich mit der Theorie des negativen Glimmlichts beschäftigen. Es sei erlaubt, anschließend einige Bemerkungen zu machen.

Der Grundgedanke ist der, daß das Glimmlicht anzusprechen ist als ein Plasma, und zwar in erster, und zwar schon recht guter Näherung als ein quasineutrales, praktisch feldfreies Plasma. Dies Plasma wird gespeist durch einen Strom schneller Elektronen, die aus dem Fallraum kommend dank ihrer Geschwindigkeit noch ein beträchtliches feldfreies Gebiet durchlaufen und dort zahlreiche neue Träger erzeugen können. Eine derartige Plasmatheorie des Glimmlichts ist allerdings schon früher und m. E. bisher am konsequentesten, wenn auch nur qualitativ, entwickelt worden in den Arbeiten von Emeleus und seinen Mitarbeitern sowie von v. Engel und Steenbeck ²⁾. Außerdem wird, soweit es sich um die quantitative Durchführung von Rechnungen handelt, in den beiden genannten Arbeiten auch wieder auf die übliche Kinetik der Einzelteilchen zurückgegangen und typisch plasmatheoretische Überlegungen finden sich eigentlich nur in einem Abschnitt (II, E) über die Energiebilanz des Glimmlichts.

Ein wesentliches Ergebnis wird man darin zu sehen haben, daß hinsichtlich der eine Rolle spielenden Elementarprozesse explizit aufgelöste Relationen (II, 13, 14, 16; III, 15) abgeleitet werden konnten. Wenn man das Ziel einer Glimmlichttheorie darin sieht, einen Weg zur Ermittlung der elementaren Ausbeutefunktionen zu eröffnen (II, S. 92), so ist damit

¹⁾ R. Weizel, R. Rompe u. M. Schön, ZS. f. Phys. **113**, 87, 713, 1939. — ²⁾ K. G. Emeleus, vgl. G. Mierdel u. R. Seeliger, Die Physik in regelmäßigen Berichten **6**, H. 2, S. 86 sowie M. Druyvesteyn, Physica **4**, 680, 1937. — A. v. Engel u. M. Steenbeck, Gasentladungen II, S. 157 ff. — vgl. dazu auch R. K. Darrow, Electr. Phenomena in Gases, S. 390 ff.

sicher etwas gewonnen, wenn auch die Verfasser selbst der tatsächlichen Durchführbarkeit dieses Programms, d. h. der experimentellen Auswertbarkeit dieser Relation mit einigermaßen befriedigender Genauigkeit, ziemlich skeptisch gegenüberzustehen scheinen. Man hätte aber diese Relationen mit Benutzung anderweitig bereits geleisteter Vorarbeiten ¹⁾ fast unmittelbar und ohne lange Rechnungen erhalten können. Es ist nämlich bekannt, daß man die Differentialgleichung für die Trägerbilanz ohne weiteres lösen kann für ein Plasma, das „linear“ ist und in dem die maßgebenden Vorgänge nicht explizit von der Raumkoordinate, sondern nur von der Trägerdichte n selbst abhängen. Es ist ferner bekannt, daß man dabei in erster Näherung gar nicht erst auf die Bewegungsgleichungen für die Träger zurückzugehen braucht, sondern daß das Feld einfach dadurch berücksichtigt werden kann, daß man den ambipolaren Diffusionskoeffizienten D benutzt. Die Bilanzgleichung hat dann allgemein und grundsätzlich die Form

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} = f(n), \quad (1)$$

und ihr vollständiges Integral läßt sich sofort hinschreiben:

$$x = \int \frac{dn}{\sqrt{c_1 + \frac{D}{2} \int f(n) dn}} + c_2.$$

Es enthält natürlich noch zwei Integrationskonstanten c_1 und c_2 und die Lösung ist demgemäß vollständig bestimmt durch zwei Randbedingungen. Nimmt man z. B. als solche, daß $n = n_0$ und $dn/dx = n'_0$ sein soll für $x = 0$, so lautet die Lösung:

$$x = \int_{n_0}^n \frac{dn}{\sqrt{n_0'^2 + \frac{2}{D} \int_{n_0}^n f(n) dn}}. \quad (2a)$$

Läßt man hingegen z. B. n'_0 unbestimmt und schreibt vor, daß $n = n_0$ sein soll für $x = 0$ und $x = c$, so wird $n(x)$ symmetrisch zu der Stelle $x = c/2$, es wird dort $dn/dx = 0$, d. h. $n = n_m$ und man erhält:

$$n_0'^2 + \frac{2}{D} \int_{n_0}^{n_m} f(n) dn = 0; \quad \frac{c}{2} = \int_{n_0}^{n_m} \frac{dn}{\sqrt{n_0'^2 + \frac{2}{D} \int_{n_0}^n f(n) dn}}. \quad (2b)$$

¹⁾ R. Seeliger, Phys. ZS. **33**, 282, 1932.

Ob es eine solche Lösung mit stets positivem n gibt, ist allerdings nicht von vornherein klar. Hierauf einzugehen erübrigt sich jedoch, weil physikalisch ihre Existenz gesichert ist; denn es handelt sich dabei einfach um ein Plasma zwischen zwei Wänden.

Ich glaube, daß die mathematische Sachlage noch einfacher kaum sein könnte. Für $f(n)$ als Polynom zweiten Grades hatte ich l. c. die obigen Rechnungen bereits angegeben; für $f(n)$ als Polynom dritten Grades erhält man unmittelbar alle Relationen II, 13, 14, 16; III, 15. Wesentlich neu und fruchtbar hinsichtlich der Anwendung auf das Glimmlicht ist hingegen die Einführung eines linearen Gliedes in der Form $\frac{\beta i_1}{e} n$, wodurch eine vermutlich recht brauchbare Erfassung der Koppelung zwischen Plasma und aufheizendem Elektronenstrahl gegeben ist. Allerdings handelt es sich dabei um einen zunächst nur formal zu wertenden Ansatz, der bestenfalls — wenn nämlich eine experimentelle Bestimmung des Koppelungskoeffizienten β gelingt — bessere quantitative Unterlagen für eine Theorie des Energiehaushalts des Glimmlichtplasmas geben könnte, als die bisher zur Verfügung stehenden Daten. Bezüglich des Energiehaushalts des Glimmlichts möchte ich übrigens die Situation quantitativ nicht so pessimistisch beurteilen, wie dies in letzter Zeit öfters betont worden ist; ich bin vor allem der Meinung, daß man vergeblich nach neuen geeigneten Elementarprozessen sucht¹⁾, sondern daß die Lösung von typisch plasmatheoretischen Gesichtspunkten ausgehen muß und daß es sich dabei um genau dasselbe Problem handelt, wie bei der Erklärung der unverständlich kurzen Relaxationsstrecken ganz allgemein in einem Plasma; hier liegt tatsächlich ein noch ungelöstes Problem grundsätzlicher Art vor, wie dies kürzlich von Rompe und Steenbeck²⁾ so überzeugend auseinandergesetzt worden ist.

Nach dem eben Gesagten ist wesentlich, daß $f(n)$ nicht explizit von x abhängt. Es bedeutet das physikalisch, daß die Intensität und Geschwindigkeit des primären Elektronenstrahls als räumlich konstant betrachtet werden darf, und die Verfasser beschränken deshalb ihre Überlegungen auf ein hinreichend kurzes „abgeschnittenes“ Glimmlicht. Natürlich ist das gasentladungstheoretisch gesehen eine recht einschneidende Beschränkung und man muß deshalb darauf verzichten, die m. E. gerade interessantesten Fragen nach dieser Methode zu behandeln, wie z. B. die Frage, wann es einen Anodenfall gibt, wann sich ein Potentialberg aus-

¹⁾ Z. B. R. Rebsch, ZS. f. Phys. **114**, 620, 1939. — ²⁾ R. Rompe u. M. Steenbeck, Ergebn. d. exakt. Naturw. **18** (Plasmabericht, Abschnitt II).

bildet usw. Man muß dazu auf die vollständigen Gleichungen zurückgehen, die auch die Verfasser angeschrieben haben [III, i, Gleichung (1 bis 3), (4a bis 7a)], kann sich bei ihrer Diskussion aber leider nicht auf die erste Näherung beschränken. Bekannt ist seit langem, wie unangenehm dann die unvermeidlichen und bisher ungelösten Schwierigkeiten rein mathematischer Art werden [man vergleiche dazu z. B. nur die äußerst langwierigen Rechnungen ¹⁾, die schon für den einfachsten Fall einer unipolaren Strömung durchgeführt werden müssen]. Deshalb hat man bereits verschiedentlich versucht, eine Lösung zu ermöglichen durch Mitbenutzung des Boltzmann-Prinzips. Insbesondere Scherzer ²⁾ hat kürzlich sehr weitgehend davon Gebrauch gemacht. Hier ist von seinen Ergebnissen nur von Interesse, daß er ebenfalls zu den obengenannten Relationen kommt; es ist, worauf auch die Verfasser mehrfach hinweisen, dabei zunächst überraschend, daß das erwähnte vollständige und das von Scherzer benutzte Gleichungssystem äquivalent sein sollten. Ich glaube aber, daß man das unschwer verstehen und zugleich einsehen kann, warum die Ansätze von Scherzer nur als eine erste Näherung mit grundsätzlich beschränktem Gültigkeitsbereich zu bewerten sind. Läßt man, wie üblich und erlaubt, in dem Ansatz für den Ionenstrom das Diffusionsglied weg, so bleibt als einziger wesentlicher Unterschied, daß an Stelle des Ansatzes für den Elektronenstrom

$$i_e = e D_e \frac{d n_e}{d x} + b_e n_e \frac{d \varphi}{d x}$$

das Boltzmann-Prinzip (Barometerformel) benutzt wird

$$n_e = a \cdot e^{\frac{e}{k T_e} \varphi}.$$

Diese beiden Ansätze sind aber bekanntlich für $i_e = 0$ äquivalent, d. h. der letztere ist das Integral der ersteren (weil der ambipolare Diffusionskoeffizient D wegen $T_e \gg T_i$ und $b_e \gg b_i$ in sehr guter Näherung $k/e \cdot T_e b_i$ ist). Man erhält deshalb, wie man sich leicht überzeugt, aus dem Gleichungssystem von Scherzer dieselbe Relation III, 11a wie die Verfasser, wenn man in ihm $n_e = n_i = n$ setzt. Im Falle der Quasineutralität kann man natürlich die Bedingung für eine näherungsweise Gültigkeit des Boltzmann-Prinzips — das streng bekanntlich nur für einen statischen Gleichgewichtszustand gilt — etwas weiterspannen. Hierauf haben die Verfasser schon hingewiesen und gezeigt, daß dann als Bedingung $i_i \approx i$ genügt. Noch etwas einfacher als dort ergibt sich dies, wenn man den ambipolaren Ansatz für

¹⁾ F. Borgnis, ZS. f. Phys. **100**, 117, 478, 1936. — ²⁾ O. Scherzer, Arch. f. Elektrotechnik **33**, 207, 1939.

den Elektronenstrom i_e (IH, 17a) wegen $b_e \gg b_i$ in der Form schreibt

$$i_e = eD \frac{dn}{dx} + i$$

und dann unmittelbar folgendermaßen schließt: Wenn $i_i \approx i$ ist, ist wegen $i_e = i - i_i$ auch $i_e \approx i$ und es ist also

$$eD \frac{dn}{dx} \approx i_e.$$

Da aber $D_e \gg D$ ist, ist dann

$$eD_e \frac{dn}{dx} \gg i_e.$$

Im übrigen glaube ich, daß man — abgesehen von speziellen, mitunter mit Nutzen verwertbaren Fällen ¹⁾ — sich allgemein über den Näherungsgrad von nichtstatischen Ansätzen, die man unter Verwendung des Boltzmann-Prinzips ableitet, Aufschluß verschaffen kann nur durch eine mühevollen Untersuchung der Boltzmannschen Gleichung ²⁾, daß es aber bei Problemen der hier interessierenden Art wohl kaum lohnend oder notwendig sein würde, diesen Weg einzuschlagen.

Wie oben schon erwähnt, führt die Behandlung der vollständigen (nicht quasineutralen) Gleichungen, um die es sich in der Theorie des Glimmlichts handelt, auf mathematische Schwierigkeiten, die bisher nicht überwunden werden konnten. Man könnte daran denken, ihnen durch eine graphische oder numerische Integration beizukommen, aber man würde auf diesem Wege naturgemäß nicht zu den Folgerungen allgemeinerer Art gelangen können, die theoretisch gerade von Interesse sind. Es sei zum Schluß aber noch ganz kurz ein Hinweis gestattet, wie man bei der Diskussion wenigstens eines Teilproblems aus der Theorie des Glimmlichts einen Schritt weiterkommen kann (eine eingehendere Behandlung wird an anderer Stelle demnächst gegeben werden). Druyvesteyn hat in einer Arbeit über den Anodenfall ³⁾ eine interessante Überlegung skizziert zur Erklärung des bekannten, zuerst wohl von Güntherschulze untersuchten Verschwindens des Anodenfalls bei Annäherung der Anode an die Kathode. Es handelt sich dabei im wesentlichen um die Vorstellung, daß im Ende des Glimmlichts bzw. dem noch dazugehörenden Faradayschen Dunkelraum die Feldstärke negativ ist und deshalb die positiven Ionen zur Anode

¹⁾ K. Sommermeyer, ZS. f. Phys. **90**, 232, 1934. — ²⁾ J. H. Jeans, Dynamische Theorie der Gase, Kap. 8. — ³⁾ M. Druyvesteyn, Physica **4**, 669, 1937.

hin wandern, die Elektronen ebenfalls zur Anode hin gegen das Feld diffundieren, und daß ein Anodenfall dann nicht mehr nötig für die Entladung ist, wenn an der Anode der Elektronenstrom noch hinreicht zur Deckung des Entladungsstromes. Seine Rechnungen sind allerdings nur unter der Annahme durchgeführt, daß der gesamte betrachtete Entladungsteil quasineutral ist; sie führen aber sogar quantitativ zu einem recht guten Wert für die „Abfallweite“ des Anodenfalls, d. h. für den Abstand der Anode von der Kathode, unterhalb dessen experimentell der Abbau des Anodenfalls gefunden wurde. Wenn (im Glimmlichtende und) im Faradayschen Dunkelraum Träger weder erzeugt werden noch verschwinden, lauten die zu behandelnden Gleichungen (von denen auch Druyvesteyn ausgegangen ist):

$$\left. \begin{aligned} i_e &= D_e \frac{d n_e}{d x} - n_e b_e E, \\ i_i &= n_i b_i E, \\ \frac{dE}{d x} &= 4 \pi (n_e - n_i). \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Die Bezeichnungen sind dabei so gewählt, daß die x -Achse mit $x = 0$ an der Anode beginnt und i_e , i_i , E die Absolutwerte der Elektronenstromdichte, der Ionenstromdichte und der (negativen) Feldstärke sind, so daß also der gesamte Entladungsstrom $I = i_e - i_i$ anzusetzen ist; die Iondiffusion ist aus bekannten Gründen vernachlässigt. Man kann aber auch ohne die beschränkende Annahme $n_e \simeq n_i$, d. h. ohne die Annahme der Quasineutralität, ein erstes Integral dieser Gleichungen finden in der Form

$$n_e = n_{eA} + \frac{i_e + \frac{b_e}{b_i} i_i}{D_e} x + \frac{b_e}{8 \pi D_e} (E^2 - E_A^2), \quad (4)$$

das also ganz allgemein die Verteilung der Elektronendichte n_e gibt. n_{eA} und E_A sind die Elektronendichte und die Feldstärke an der Anode, an deren Stelle natürlich auch die Werte an einem vorgegebenen Ort x eingeführt werden könnten. Es ist nun dabei durch die beiden ersten Glieder rechts, die einen linearen Anstieg der Elektronendichte beschreiben würden, gerade die Elektronenverteilung gegeben, die man bei Quasineutralität erhält, so daß also durch das letzte Glied in übersichtlicher Weise die „Feldkorrektur“ gegeben wird. Für eine vollständige Integration ist damit zwar noch nicht viel gewonnen, aber bemerkenswert ist, daß man imstande ist, daraus die Berechtigung der Annahme $n_e \simeq n_i$ quantitativ abzuschätzen. (Nebenbei bemerkt, gibt dies erste Integral eine anschauliche Illustration

für die oben geäußerten Bedenken gegen den Nutzen einer numerischen Integration; man sieht nämlich schon hier unmittelbar, daß wegen der beiden Parameter i_e und i_i und der beiden Randwerte n_{eA} und E_A die weitere Diskussion allgemein geführt werden müßte.) Für die Abschätzung geht man am besten davon aus, daß sicher $i_e + \frac{b_e}{b_i} i_i > I$ und $E^2 - E_A^2 < E_m^2$ ist, wo E_m der größte in dem betrachteten Gebiet vorkommende Feldstärkewert ist, so daß also angesetzt werden kann

$$\frac{\frac{b_e}{8\pi}(E^2 - E_A^2)}{\left(i_e + \frac{b_e}{b_i} i_i\right)x} < \frac{\frac{b_e}{8\pi} E_m^2}{I \cdot x} \quad (5)$$

Da keine (merkliche) Trägerneubildung stattfinden soll, darf E_m nicht zu groß sein. Mit plausiblen Werten — worauf im einzelnen hier nicht eingegangen werden kann — findet man dann, daß unter den üblichen Versuchsbedingungen in einer Niederdruckentladung das Feldkorrektionsglied in der Tat klein ist gegen das lineare Glied, d. h. daß die quasineutrale Näherung im allgemeinen eine gute Näherung sein wird; dadurch erklärt sich auch die erwähnte gute Übereinstimmung zwischen der von Druyvesteyn berechneten und den beobachteten Abfallweiten. Die ganze Schlußfolgerung gilt aber zunächst natürlich nur für nicht zu kleine x , d. h. in nicht zu kleiner Entfernung von der Anode, und bedarf dicht vor der Anode noch einer Ergänzung. Setzt man in der Nähe der Anode

$$E = E_A (1 + y) \quad (6a)$$

mit $y \ll 1$, so wird

$$n_e = n_{eA} + a x + b y \quad \left| \quad a = \frac{i_e + \frac{b_e}{b_i} i_i}{D_e}, \quad (6b)$$

$$n_i = n_{iA} - n_{iA} y \quad \left| \quad b = \frac{b_e E_A^2}{4\pi D_e} \quad (6c)$$

und die Poisson-Gleichung $\frac{dE}{dx} = 4\pi(n_e - n_i)$ verlangt dann, daß y der Gleichung genügt:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{4\pi}{E_A} (n_{eA} - n_{iA} + a x + (b + n_{iA}) y). \quad (7)$$

Diese Gleichung aber läßt sich sofort vollständig integrieren. Das Integral kann man für kleine x in eine Reihe entwickeln und man erhält, wenn man

diese wieder in die Ausdrücke (6) für n_e , n_i und E einsetzt,

$$\left. \begin{aligned} y &= \frac{4\pi}{E_A} \cdot \left\{ (n_{eA} - n_{iA}) x + \frac{2\pi}{E_A} (a + (n_{eA} - n_{iA})) (n_{iA} + b) x^2 + \dots \right\}, \\ n_e &= n_{eA} + \left[a + \frac{4\pi b}{E_A} (n_{eA} - n_{iA}) \right] x + \dots, \\ n_i &= n_{iA} - \frac{4\pi n_{iA}}{E_A} (n_{eA} - n_{iA}) x + \dots, \\ E &= E_A + 4\pi (n_{eA} - n_{iA}) x + \dots \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Es wird also an der Anode durch das Feld die Neigung der (n_e, x) , (n_i, x) und (E, x) -Kurven geändert.

Der Verlauf von n_e , n_i und E in dem betrachteten Entladungsteil hängt in sehr unübersichtlicher Weise ab von den Parameter- und Rand-

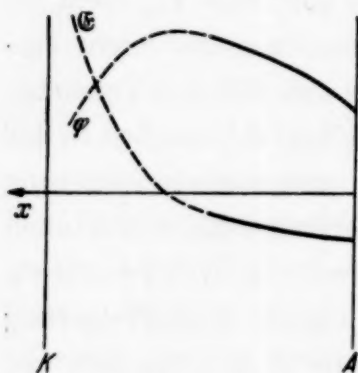


Fig. 1.

werten. Man ist aber immerhin in der Lage, den Sachverhalt für gewisse allgemeine Typen formal zu diskutieren; es genüge hier, an einem Beispiel dies zu zeigen: Am naheliegendsten ist es wohl anzunehmen, daß E überall gegen die Anode hin zunimmt, und zwar mit nach oben konkaver Krümmung, so daß also die Feldstärke \mathcal{E} und das Potential φ den in der Fig. 1 schematisch gezeichneten Verlauf haben.

Im Gültigkeitsbereich der eben benutzten Näherungslösung müssen dazu offenbar die folgenden drei Bedingungen erfüllt sein:

$$y > 0, \quad \frac{d|y|}{dx} > 0, \quad \frac{d}{dx} \frac{d|y|}{dx} > 0, \quad (9a)$$

wozu als vierte Bedingung noch kommt (damit überhaupt ein Elektronendiffusionsstrom zur Anode fließt)

$$\frac{dn_e}{dx} > 0. \quad (9b)$$

Diese vier Bedingungen kann man unter Benutzung von (6) bis (8) explizite schreiben und erhält so vier Bedingungen von, wie schon erwähnt, recht unübersichtlicher und physikalisch nicht ohne weiteres ausdeutbarer Form für die Parameter- und Randwerte. Da sie auch noch für $x \rightarrow 0$, d. h. an der Anode selbst, gelten sollen, lassen sie sich dort, wie man leicht nachrechnet, zusammenfassen in der Ungleichung

$$\frac{a}{b} > n_{iA} - n_{eA} > \frac{a}{n_{iA} + b}, \quad (10a)$$

oder wenn man die Werte von a und b wieder einsetzt

$$\frac{i_e + \frac{b_e}{b_i} i_i}{b_e E_A^2} > \frac{1}{4\pi} (n_{iA} - n_{eA}) > \frac{i_e + \frac{b_e}{b_i} i_i}{b_e E_A^2 + 4\pi D_e n_{iA}}. \quad (10b)$$

Es ist damit die gestellte Aufgabe zwar formal gelöst, aber es ist schwierig, mit diesen Ergebnissen etwas Brauchbares anzufangen. Man muß insbesondere bedenken, daß die erhaltene Lösung nun angeschlossen werden müßte an eine Lösung, die in größerer Entfernung von der Anode gilt (wo man mit Ansätzen etwa von der Art der von Weizel, Rompe und Schön benutzten arbeiten muß); aber man sieht jedenfalls, daß selbst unter einfachsten Annahmen die Sachlage eine fast hoffnungslos komplizierte ist. Ich glaube deshalb vorläufig nicht, daß man auf diesem Wege überhaupt zu fruchtbaren Ergebnissen kommen kann, und daß man sich begnügen muß mit mehr qualitativen Überlegungen; dabei wird man als eine der dringlichsten Fragen zuerst die zu diskutieren versuchen müssen, unter welchen Bedingungen es überhaupt zur Ausbildung eines Potentialberges kommt.

Über die sogenannten überzähligen Terme bei Hydriden.

Von **Birger Grundström** in Stockholm.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. November 1939.)

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß die bisher als überzählig bezeichneten Elektronenterme einiger Hydride, wie InH, TlH, HgH, CaH und SrH, unter Anwendung eines von Mulliken angegebenen Kopplungsfalles (far nuclei case c) und der Wigner-Witmerschen Regeln in ein Dissoziationsschema eingeordnet werden können, in welchem die Grundzustände der Hydride den Kombinationen der Grundzustände der freien Atome zugeordnet sind, so daß die in Rede stehenden Terme nicht mehr überzählig sind. Im Anschluß an diese Untersuchung werden auch einige verwandte Probleme diskutiert. Die wesentlichsten Resultate sind die folgenden: 1. Die im InH und im TlH auftretenden Prädissoziationen, die das direkte Gegenstück zu den von Pearse gefundenen Prädissoziationen im MgH darstellen, können mit Hilfe der im Fall c auftretenden 0^- -Terme erhalten werden. 2. Der Vergleich der Dissoziationsschemata des TlH und des InH mit dem des AlH zeigt, daß die von Hulthén und Rydberg gefundene Schwelle in der Potentialkurve des AlH im $^1\Pi$ -Zustand nicht durch Überschneidung entstanden ist, sondern vielmehr als eine spezifische Eigenschaft der genannten Kurve betrachtet werden muß. 3. Die von Hulthén und Rydberg in einigen $^2\Sigma - ^2\Sigma$ -Banden des HgH beobachteten Q -Linien können als Q_1 - und Q_2 -Zweige in einem $\frac{1}{2}$ (Fall c) — $^2\Sigma$ (Fall b)-Übergang gedeutet werden. 4. Durch die neu aufgestellten Dissoziationsschemata können einige der Schwierigkeiten überwunden werden, die von Schmid und Gerö als ein Hindernis für das Hund-Mullikensche Zuordnungsprinzip angesehen worden sind. Auf Grund der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ist ferner zu bezweifeln, daß der von Schüler, Haber und Gollnow diskutierte „Zerstäubungs- und Verdampfungsprozeß“ zur Deutung der Prädissoziationserscheinungen benutzt werden kann.

1. Von Kronig¹⁾ war angenommen worden, daß die von Pearse²⁾ im Spektrum des MgH aufgefundene Prädissoziation, bei welcher die R - und P -Zweige der $0,0$ -Bande bei $\lambda = 2430 \text{ \AA}$ in einem $^2\Pi - ^2\Sigma$ -Übergang plötzlich bei $R(9)$ bzw. $P(11)$ abbrechen, während der Q -Zweig nach hohen J -Werten weiterläuft, auf einer Prädissoziation des $^2\Pi$ -Niveaus durch einen $^2\Sigma$ -Term beruht, welcher den gleichen Symmetriecharakter, nämlich $^2\Sigma^+$, aufweist wie der Grundzustand der Pearse-Bande. Eine Prädissoziation von entgegengesetzter Art zeigen die kürzlich untersuchten Spektren der Indium-³⁾ und der Thalliumhydride⁴⁾. Der Q -Zweig in der $0,0$ -Bande bei

¹⁾ R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **62**, 300, 1930. — ²⁾ R. W. B. Pearse, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 442, 1930; W. W. Watson hat eine ähnliche Prädissoziation im Spektrum von BeH gefunden, Phys. Rev. **52**, 318, 1937. — ³⁾ B. Grundström u. P. Valberg ZS. f. Phys. **108**, 326, 1938. — ⁴⁾ B. Grundström, ebenda **113**, 721, 1939. Die beiden letztgenannten Arbeiten werden im folgenden mit I bzw. II bezeichnet.

$\lambda = 5941 \text{ \AA}$ im $1I - 1\Sigma^+$ -System des InH ist für $J > 31$ prädissoziiert, während sich die P - und R -Zweige bis zu den höheren J -Werten verfolgen lassen. Die 1,1- und 2,2-Banden besitzen einen ähnlichen Intensitätsverlauf. *Es sind also bei InH die T_d -Niveaus stabiler als T_e , während beim MgH T_e stabiler als T_d ist.* Noch stärker ausgeprägt ist der Unterschied in der Stabilität beim TlH, indem man hier überhaupt keine Q -Linie in den vier bisher untersuchten Bandensystemen $B-A$, $C-A$, $D-A$ und $E-A$ antrifft. Dieser Prädissoziationstyp sollte in Übereinstimmung mit der obengenannten Deutung Kronigs dadurch entstehen, daß die $1I$ -Terme beim InH und beim TlH von $1\Sigma^-$ -Kontinuen überlagert werden.

Die Möglichkeiten für das Entstehen der Σ^- -Terme aus den separierten Atomen $\text{In} + \text{H}$ bzw. $\text{Tl} + \text{H}$ sind indessen gering. Das In-Atom besitzt nur einen einzigen, 1929 von Sawyer und Lang¹⁾ aufgefundenen . . . $5s5p^2$, $4P$ -Term, der nach den Wigner-Witmerschen Regeln²⁾ zu Σ^- -Termen Anlaß geben kann. Für das Tl-Atom ist kein derartiger Term nachgewiesen. Man kann mit Recht vermuten, daß die Termschemata der Tl- und In-Hydride Ähnlichkeit mit dem Termschema des ihnen nahestehenden Aluminiumhydrids³⁾ aufweisen, was u. a. bedeuten würde, daß die Kombination der Grundzustände der separierten Atome $2P + 2S$ Anlaß gäbe sowohl zum Grundzustand als auch zu aktivierten Termen dieser Hydride. Daraus folgt aber, daß ein Kontinuum, das einem $1\Sigma^-$ -Term von . . . $5s5p^2$, $4P$, $\text{In} + 1s$, $2S$, H zugehört, in $1I$ keine Prädissoziation verursachen kann, denn der Unterschied $4P - 2P$ beträgt bei In 33000 cm^{-1} .

Auf den ersten Blick scheint es somit schwierig zu sein, die oben angenommene Termzuordnung und die Regeln von Wigner und Witmer als Ausgangspunkt benutzend den für die Deutung der Prädissoziation notwendigen Σ^- -Term herzuleiten. Auf ganz entsprechende Schwierigkeiten stoßen wir bei der Zuordnung der sogenannten überzähligen Molekülterme zu den Termen der freien Atome, d. h. jener spektroskopisch nachgewiesenen Terme, die die Zahl der nach den genannten Regeln erlaubten übersteigen. Solche „überzähligen“ Terme trifft man sowohl beim InH als auch beim TlH an (vgl. Abschnitt 2 und Abschnitt 4). Außerdem hat man früher derartige Terme in den Spektren der Hydride der Erdalkalien⁴⁾ und des Quecksilbers⁵⁾ gefunden.

¹⁾ R. A. Sawyer u. R. J. Lang, Phys. Rev. **34**, 718, 1929. — ²⁾ E. Wigner u. E. E. Witmer, ZS. f. Phys. **51**, 859, 1928. — ³⁾ E. Hulthén, ebenda **113**, 126, 1939. — ⁴⁾ B. Grundström, Dissert. Stockholm, 1936. — ⁵⁾ E. Hulthén, ZS. f. Phys. **32**, 32, 1925; **50**, 319, 1928; R. Rydberg, ebenda **73**, 74, 1931.

Der hauptsächliche Zweck dieser Arbeit ist es, zu zeigen, daß diese so oft vorkommenden Konflikte nur scheinbare sind. Alle hier genannten „überzähligen“ Terme besitzen nämlich Eigenschaften, die ganz oder teilweise den in Hunds Fall c vorkommenden Kopplungsverhältnissen entsprechen. Die gesamte Zahl der Molekülterme, die aus einer gewissen Atomtermkombination hergeleitet werden kann, ist naturgemäß unabhängig davon, welchem Kopplungsfall die Molekülterme angehören, aber in Hunds Fall c wird die Streuung der einzelnen Komponenten in einem Molekülmultiplett so groß, daß die Komponenten den Charakter von gegenseitig isolierten Molekültermen bekommen. Hierdurch wird die Anzahl der gegenseitig isolierten Bandensysteme vergrößert, während gleichzeitig in gewissen Fällen neue Linien in der Feinstruktur auftreten.

2. *Termzuordnung im InH.* Die Möglichkeiten zur Bestimmung der Dissoziationstermwerte sind relativ gut beim InH. Um sichere Extrapolationen zu erhalten, hat man die Kernschwingungsdifferenzen als Funktion der Kernschwingungszahl v durch den Ausdruck $\Delta G(v)$ [Birge-Sponersche Methode ¹⁾] oder $[\Delta G(v)]^2$ [Rydbergsche Methode ²⁾] dargestellt. Wie Rydberg zeigen konnte, ist die quadratische Darstellung oft geeigneter als die lineare, besonders auch bei stark anharmonischen Termen (vgl. hierzu auch Hulthén, l. c.). Dies zeigt sich auch beim InH. Der aktivierte $1\Sigma^*$ -Term wird gut durch die quadratische Formel dargestellt, während die lineare Formel dort für Extrapolationen praktisch unbrauchbar ist. Der stabile Grundzustand 1Σ dagegen zeigt einen etwas besseren Anschluß an die lineare als an die quadratische Darstellung. Für den $1/I$ -Term kann die Frage nicht geprüft werden, da für diesen Term nur zwei $\Delta G(v)$ -Werte bekannt sind.

Im $1\Sigma^*$ -Zustand erhält man allerdings die sicherste Bestimmung des Dissoziationstermwertes bei Anwendung der in der vorangegangenen Arbeit II angegebenen Kernschwingungskonstanten, wobei sich die Kernschwingungsenergie $G(v)$ zu

$$G(v) = 1458,4 (v + \frac{1}{2}) - 60,9 (v + \frac{1}{2})^2 - 6,85 (v + \frac{1}{2})^3$$

ergibt. Dieser Ausdruck konvergiert schnell, und man erhält daraus $D_e = 5000 \text{ cm}^{-1}$. Hierbei umfaßt die Extrapolation nur 20% der totalen Dissoziationsenergie, denn das am höchsten gelegene bekannte Niveau $G(3)$ besitzt, vom Potentialminimum in $1\Sigma^*$ aus gerechnet, den Termwert 4064 cm^{-1} . Die quadratische Extrapolation ergibt den Wert $D_e = 4650 \text{ cm}^{-1}$.

¹⁾ H. Sponer, Molekülspektren, Berlin 1935. — ²⁾ R. Rydberg, ZS. f. Phys. **73**, 376, 1931.

Aus den drei bekannten Kernschwingungsniveaus in $1//$ erhält man gemäß der Birge-Sponerschen Formel $D_e = \omega_e^2/4 x_e \omega_e$ für die Dissoziationsenergie den Wert $D_e = 5400 \text{ cm}^{-1}$. Aus den Figuren 1 und 2 der vorhergehenden Arbeit II geht jedoch hervor, daß sich die Kernschwingungs- und Rotationsniveaus in $1//$ nahe den Niveaus in $1\Sigma^*$ anschließen. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß auch in diesem Falle die quadratische Extrapolation, die den Wert $D_e = 4350 \text{ cm}^{-1}$ ergibt, sicherer ist als die lineare (5400 cm^{-1}).

Die Termwerte für die Dissoziationsgrenzen des $1\Sigma^*$ - und $1//$ -Zustandes sind unter Benutzung der oben angegebenen Werte von D_e (5000 bzw. 4350 cm^{-1}) in beiden Fällen 20550 cm^{-1} (auf den Grundzustand 1Σ , $v = 0$ bezogen). Dies weist darauf hin, daß die beiden Terme gegen die gleiche Komponente im In , $2P$ konvergieren. Dies Verhältnis ist von großer Bedeutung bei dem Aufbau des Termschemas der Hydride AlH , InH und TlH , und bildet den Ausgangspunkt bei der Zuordnung der Molekülterme zu den Komponenten $2P_{1/2}$ und $2P_{3/2}$ der Grundzustände der Atome. Eine Zuordnung von $1\Sigma^*$ und $1//$ zu je einer der Komponenten in $2P$ sollte, da die Aufspaltung $2P_{1/2} - 2P_{3/2}$ im In 2200 cm^{-1} beträgt, einen Fehler von 50% in der obenstehenden Extrapolation bedeuten, was jedoch als ausgeschlossen angesehen werden muß, da die Unsicherheit in den Extrapolationen nur einige hundert cm^{-1} beträgt.

Aus weiter unten zu besprechenden Gründen verlegen wir $1\Sigma^*$ und $1//$ nach der oberen Komponente $2P_{1/2}$. Der Grundzustand muß dann nach $2P_{3/2}$ dissoziiert werden. Hiervon ausgehend können wir denn am sichersten bestimmten Dissoziationswert: $1\Sigma^*$, $D_e = 5000 \text{ cm}^{-1}$ bei der Bestimmung der Dissoziationswerte in $1//$ und 1Σ zugrunde legen. Man erhält hierbei die folgenden Dissoziationswerte:

$$1\Sigma, 19100; \quad 1\Sigma^*, 5000; \quad 1//, 4350 \text{ cm}^{-1}.$$

Zur Kontrolle sei bemerkt, daß man aus den fünf bekannten Schwingungsniveaus im Grundzustand $D_e = 15400 \text{ cm}^{-1}$ nach Rydberg und $D_e = 22900 \text{ cm}^{-1}$ nach Birge und Sponer extrapoliert.

Die Verlegung zweier 1Σ -Terme nach der Atomkombination $2P + 2S$ sollte einen Verstoß gegen die Regeln von Witmer und Wigner darstellen, denn gemäß jenen Regeln können die genannten Atomterme nur zu den Molekültermen 1Σ , $1//$, 3Σ und $3//$ Anlaß geben. Dieser Behauptung können wir jedoch durch eine Überlegung entgegentreten, die wir im nachfolgenden entwickeln werden. Wir wollen jedoch zunächst unterstreichen, daß die erwähnten Zuordnungsschwierigkeiten nicht dadurch vermieden werden

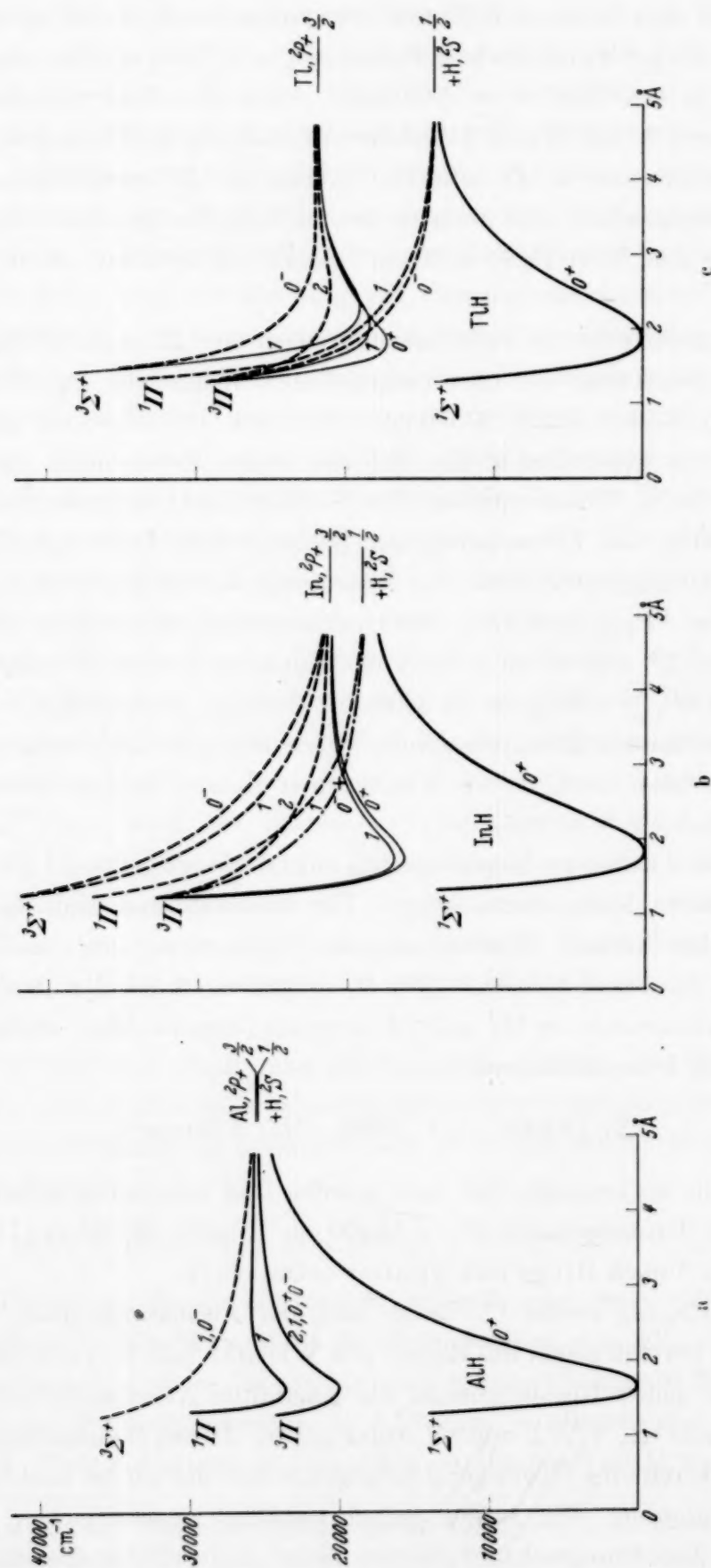


Fig. 1. Potentialkurven des AlH, InH und TlH.

können, daß man andere Atomterme benutzt, sofern man gleichzeitig die Bedingung beibehält, daß der Grundzustand des InH entsprechend den Verhältnissen im AlH nach der Kombination der Grundzustände der separierten Atome verlegt werden soll.

Infolge der Größe der Dublettaufspaltung ${}^2P_{11/2} - {}^2P_{1/2}$ gibt es im Grundzustand des In-Atoms eine feste Kopplung zwischen den L - und S -Vektoren. Ferner besitzen die aktivierten Terme im InH geringe Stabilität und große Kernabstände. Man muß daher erwarten, daß der Charakter und die gegenseitige Anordnung der aus der Kombination In, ${}^2P + H$, 2S hergeleiteten Molekülterme durch Kopplungsverhältnisse bestimmt werden muß, die sich den atomaren eng anschließen. Dieser Kopplungsfall wurde von Mulliken¹⁾ als „*far nuclei case c*“ bezeichnet. Mulliken hat auch viele Beispiele dafür angegeben, wie man sich den Übergang von den molekularen Kopplungsfällen a und b nach c vorstellen kann. In Hunds Fall a wird der Termcharakter durch die Vektoren A und Σ bestimmt und im Fall c durch $\Omega = |M_1 + M_2|$, wobei M_1 und M_2 die Projektionen des totalen Impulsmomentes (J_1 und J_2) der separierten Atome längs der elektrischen Achse sind. Die Molekülterme werden im Fall c entsprechend dem Wert von Ω mit den Ziffern 0, 1, 2, ... oder $1/2, 11/2, \dots$ bezeichnet. Aus den obengenannten Atomtermen werden in Fall a und c die folgenden Molekülterme abgeleitet:

$$\text{Fall a: } {}^2P + {}^2S: {}^1\Sigma^+, {}^1\Pi, {}^3\Sigma^+, {}^3\Pi.$$

$$\text{Fall c: } {}^2P_{11/2} + {}^2S: 2, 1 \text{ (zwei Terme), } 0^+, 0^-.$$

$${}^2P_{1/2} + {}^2S: 1, 0^+, 0^-.$$

Der Übergang von a nach c geschieht nach dem folgenden Schema:

$${}^1\Sigma^+ \longleftrightarrow 0^+, {}^1\Sigma^- \longleftrightarrow 0^-, {}^1\Pi \longleftrightarrow 1, {}^3\Sigma^+ \longleftrightarrow 0^- \text{ und } 1, {}^3\Pi \longleftrightarrow 0^+, 0^-, 1 \text{ und } 2.$$

Speziell gilt ${}^3\Pi_0 \longleftrightarrow 0^+$ und 0^- . Aus diesem Schema geht hervor, daß die Dublettkomponenten ${}^2P_{11/2}$ und ${}^2P_{1/2}$ je einen 0^+ -Term verursachen. Hierin ist der Grund dafür zu suchen, daß der Grundzustand ${}^1\Sigma^+$, der nun richtiger mit 0^+ bezeichnet werden muß, nach ${}^2P_{1/2}$ verlegt wird, während der aktivierte Term ${}^1\Sigma^{+*}$, d. h. 0^{+*} , nach ${}^2P_{11/2}$ verlegt wird. Die nach Morse konstruierten Potentialkurven (ausgezogene Linien) für die beiden aktivierten Zustände 1 und 0^+ nebst dem Grundzustand 0^+ sind in der Fig. 1b dargestellt. Die fünf übrigen Molekülterme (in der Fig. 1b gestrichelte Linien) der Atomterme ${}^2P + {}^2S$ werden im folgenden Abschnitt behandelt werden.

¹⁾ R. S. Mulliken, Rev. of mod. Phys. 1930/32.

3. *Prädissoziationen im InH.* Es ist von besonderem Interesse, daß die beim Übergang zu Fall c auftretenden 0^- -Terme eine Deutung der eingangs erwähnten Prädissoziationen in den T_e -Niveaus in den $1-(1/2)$ -Termen ermöglichen. Der zu ${}^2P_{1/2}$ gehörende 0^- -Term bildet bei geringem Kernabstand zusammen mit einem 1 -Term einen ${}^3\Sigma^+$ -Term, welcher wahrscheinlich instabil ist und oberhalb des prädissoziierten 1 -Terms verläuft (s. Fig. 1b). Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die Prädissoziation von dem von ${}^2P_{1/2}$ herrührenden 0^- -Term verursacht wird. Diese Annahme wird durch die folgende Schätzung der Lage des Schnittpunktes der Potentialkurven des prädissoziierten 1 -Zustandes und des 0^- -Zustandes weiter gefestigt.

In erster Näherung gilt, daß das erste prädissoziierte Rotationsniveau in jedem Kernschwingungsniveau im 1 -Zustand, vom Potentialminimum in diesem Zustand aus gerechnet, einen Termwert T besitzt, der mit dem des Schnittpunktes der Potentialkurven übereinstimmt. Dabei ist $T = V(r_s) + T(r_s, J)$, wobei $V(r_s)$ die potentielle Energie im Schnittpunkt r_s und $T(r_s, J)$ das Rotationspotential¹⁾ ist. In den Kernschwingungsniveaus $v = 0, 1$ und 2 tritt dies in der Nähe der J -Werte 32, 26 und 17 ein (vgl. die vorige Arbeit II). Für die Bestimmung von $V(r_s)$ und r_s erhält man somit drei Gleichungen, aus denen sich mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate für $V(r_s)$ ein bester Wert von 3700 cm^{-1} und für r_s ein solcher von $2,8 \text{ Å}$ ergibt. Der vom Minimum im Grundzustand aus gerechnete Termwert für den Schnittpunkt ergibt sich dann zu 20600 cm^{-1} . Der so erhaltene Überschneidungspunkt, der in der Fig. 1b mit einem Kreuz bezeichnet ist, liegt ersichtlich in der Nähe der bereits oben erwähnten, mit Hilfe der früher angegebenen Daten konstruierten *Morse-Kurve für den 1-Zustand*. Wir kennen somit drei Eigenschaften des repellierenden 0^- -Terms: derselbe entsteht aus ${}^2P_{1/2}$, verläuft in der Nähe des genannten Punktes und vereinigt sich schließlich bei geringem Kernabstand mit den bekannten Potentialkurven der 0^- - und 1 -Niveaus.

Der detailliertere Verlauf der Prädissoziation der T_e -Niveaus im 1 -Term ist in der Fig. 2 dargestellt, wobei auch einige Rotationsniveaus in der Nähe von $J = 30$ eingezeichnet sind. In den drei oberen Niveaus ist gezeigt, wie 3I_0 (Fall a) in 0^+ und 0^- (Fall c) übergeht. Sobald die Übergangswahrscheinlichkeit von 1 zum kontinuierlichen 0^- -Term hinreichend groß geworden ist, werden die T_e -Niveaus prädissoziiert (Übergangsregel $\pm \longleftrightarrow \pm$) und die Q -Linien verschwinden.

¹⁾ G. Herzberg, Ann. d. Phys. **15**, 677, 1932; B. Grabe u. E. Hulthén, ZS. f. Phys. **114**, 470, 1939; B. Grundström, ebenda **111**, 55, 1938.

Für $v = 0$ im 1-Niveau waren auch die T_d -Niveaus für $J > 34$ prädissoziiert. Die genauere Konstruktion der Potentialkurven für diese J -Werte zeigt, daß diese Prädissoziation als ein Zerfall durch Rotation in den 1-Niveaus gedeutet werden kann. Es ist indessen auch denkbar, daß die Prädissoziation in den T_d -Niveaus von einer Überschneidung des 1-Terms

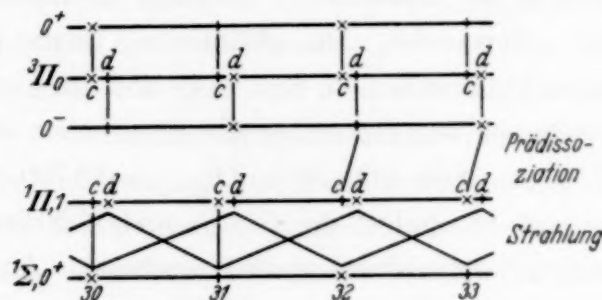


Fig. 2. Prädissoziation in der 0, 0-Bande des 1-0-(1H - $^1\Sigma$ -) Systems von InH.

von $^2P_{1/2}$ herrührt (weiteres hierüber in Abschnitt 5). Die Lage dieses Terms ist, ebenso wie die der Terme 0-, 1 und 2 von $^2P_{1/2}$, nur näherungsweise in der Fig. 1b angegeben.

4. Das Termschema des Thalliumhydrids. Im Spektrum des Thalliumhydrids, haben Valberg und der Verfasser 16 Banden analysiert (I), die sämtlich nur R - und P -Zweige enthalten. Obwohl die Rotationsstruktur durchgehend von gleicher Art war, konnten die Banden nicht in ein und dasselbe Bandensystem eingeordnet werden, da in diesem Falle die Kernschwingungsfrequenzen alle für Hydride bekannten Werte beträchtlich unterschritten hätten. Um Kernschwingungsdifferenzen von gewöhnlicher Größenordnung zu erhalten, waren die Banden vorläufig in vier Systeme mit einem gemeinsamen Grundzustand A eingeordnet worden: $B - A$, $C - A$, $D - A$ und $E - A$. Da alle Banden nur aus R - und P -Zweigen bestanden, sollten alle fünf Niveaus A , B , ..., E $^1\Sigma$ -Terme sein, was die Unmöglichkeit voraussetzte, die Niveaus aus der gleichen Atomtermkombination abzuleiten. In Erwartung eines reichhaltigeren Beobachtungsmaterials hatten wir es deshalb vermieden, übliche spektroskopische Termbezeichnungen für die fünf Niveaus einzuführen. Die nunmehr am InH gewonnene Erfahrung ermöglicht jetzt auch eine Deutung der bei den Untersuchungen am TIH erhaltenen Resultate.

In den obengenannten aktivierten Termen des TIH waren höchstens zwei Kernschwingungsniveaus beobachtet worden, weshalb Extrapolationen der Dissoziationswerte nicht durchgeführt werden konnten. Der $B(0)$ -Wert im Grundzustand A beträgt 4,728 und ist auch im B -Zustand

von der gleichen Größenordnung. Die $B(0)$ - und $B(1)$ -Werte der C -, D - und E -Terme sind wesentlich geringer, sie betragen z. B. im D -Term 3,201 bzw. 2,780 (s. Tabelle 3 in der vorangehenden Arbeit I). Dies weist darauf hin, daß in jedem Falle die C -, D - und E -Terme geringe Dissoziationswerte besitzen. Aus der genannten Tabelle 3 geht auch hervor, daß die B -Werte desto kleiner sind, d. h. die Terme desto instabiler sind, je höher der Termwert der aktivierten Terme ist. Die aktivierten Terme liegen dicht zusammen, der Unterschied zwischen $E, v = 0$ und $B, v = 0$ beträgt nur etwa 2900 cm^{-1} , während demgegenüber die Atomterme des Tl verstreut liegen, $^2P_{11/2} - ^2P_{1/2} = 7800$ und $^2S - ^2P_{11/2} = 18700 \text{ cm}^{-1}$. Dies alles deutet darauf hin, daß zumindest die C -, D - und E -Niveaus der gleichen Atomtermkombination zugeordnet werden müssen. Aus Gründen der Analogie wählen wir hierfür Tl, $^2P_{11/2} + \text{H}, ^2S$.

Es bleibt nun noch die Frage offen, ob der B -Term nach $^2P_{11/2}$ oder nach $^2P_{1/2}$ verlegt werden soll. Geht er nach $^2P_{1/2}$, so muß die Prädissoziation im B -Term ein Zerfall durch Rotation sein und infolgedessen der B -Term eine geringe Dissoziationsenergie besitzen. Hieraus sollte dann in den C -, D - und E -Zuständen ein Dissoziationswert von der Größenordnung $^2P_{11/2} - ^2P_{1/2}$ folgen, was aber zweifellos zu hoch ist. Wir müssen also auch den B -Term nach $^2P_{11/2}$ verlegen. Natürlich könnte man auch die Möglichkeit erwägen, daß die Potentialkurve des B -Terms im rotationslosen Zustand eine so hohe Potentialschwelle besitzt, daß unter Beibehaltung wahrscheinlicher Dissoziationswerte in den C -, D - und E -Zuständen eine Zuordnung von B zu $^2P_{1/2}$ erfolgen könnte. Ein derartiger Potentialkurventyp ist früher im AlH nachgewiesen worden (s. weiter Abschnitt 6), und es ist denkbar, daß mit größerer Dublettaufspaltung in 2P diese Schwellen noch weiter ausgeprägt werden. Wir wollen aber hier nicht auf diese Frage eingehen. Es gilt jetzt zunächst zu untersuchen, ob die große Anzahl der dicht liegenden Terme vom $^1\Sigma$ -Charakter im TlH als die beim Übergang zu Fall c aufgespaltenen und teilweise prädissoziierten $^3\Sigma^+$ - und $^3\Pi$ -Terme aus $^2P + ^2S$ gedeutet werden kann.

Wir wollen deshalb die Termzuordnungen $A - ^2P_{1/2}$ und $B, C, D, E - ^2P_{11/2}$ näher untersuchen. Der A -Term wird ohne Schwierigkeit als 0^+ von $^2P_{1/2}$ gedeutet. Aus $^2P_{11/2}$ erhält man indessen nur drei Terme, nämlich einen 0^+ - und zwei 1 -Terme, die mit dem Grundzustand $A, 0^+$ kombinieren können. Daraus folgt somit, daß entweder der vierte Term von $^2P_{11/2}$ ein 0^- - oder ein 2 -Term ist und trotz Verbot mit dem Grundzustand kombiniert, oder aber die Annahme von vier aktivierten Termen unrichtig ist und in Wirklichkeit nur drei solche Terme existieren.

Die bedeutende Intensitätserhöhung, die die TIH-Banden bei Erhöhung des Druckes in der Lichtquelle zeigen, kann möglicherweise als ein Zeichen dafür aufgefaßt werden, daß im TIH verbotene Übergänge auftreten. Dieser Annahme widerspricht jedoch, daß, wenn eins der Bandensysteme ein verbotener Übergang wäre, dasselbe eine wesentlich geringere Intensität aufweisen müßte als die übrigen. In Wirklichkeit jedoch ist der Intensitätsunterschied zwischen den vier Banden nicht größer, als die Intensitätsvariationen betragen, die sich aus dem Franck-Condon-Prinzip ergeben. Ein Übergang $0^- - 0^+$ sollte außerdem bei gewöhnlicher elektrischer Dipolstrahlung in Übereinstimmung mit der Übergangsregel $\pm \longleftrightarrow \mp$ Q -Zweige enthalten. Solche Zweige konnten jedoch nicht beobachtet werden. R - und P -Zweige können allerdings bei magnetischer Dipolstrahlung in einem $0^- - 0^+$ -Übergang auftreten, denn es gilt dann die Übergangsregel $\pm \longleftrightarrow \pm$, doch ist die Intensität dieser Strahlung im vorliegenden Falle viel zu gering¹⁾. Dasselbe gilt in noch viel höherem Grade von der Quadrupolstrahlung.

Es muß daher die Zahl der aktivierten Terme wahrscheinlich auf drei reduziert werden, indem zwei der Zustände B , C , D und E unter den gleichen Elektronenterm eingeordnet werden. Man wird hierdurch zu der Annahme gezwungen, daß die dem neuen Elektronenterm zugehörige Potentialkurve deformiert ist, denn dann können wir die Korrespondenz zwischen den B - und $\Delta G(v)$ -Werten nicht länger aufrechterhalten. Von den hier in Frage kommenden Möglichkeiten scheint die Vereinigung der B - und E -Niveaus die wahrscheinlichste zu sein. Wir werden daher in Zukunft den so erhaltenen Term mit B bezeichnen und die Termbezeichnung E verwerfen. Der neue B -Term wird durch die folgenden Werte charakterisiert:

$$B(0) = 4,617, \quad B(1) = 2,981, \quad B(2) = 2,692 \text{ cm}^{-1},$$

$$\Delta G(0) = 1626,5, \quad \Delta G(1) = 1244,5 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Deformation der Potentialkurve des B -Terms kann durch Störungen durch andere naheliegende Elektronenterme verursacht sein. Die Dissoziationsenergie für den B -Term läßt sich nun zu 4500 cm^{-1} schätzen. Der Termwert für die Dissoziationsgrenze, von $A, v=0, J=0$ aus gerechnet, wird dabei ungefähr 21050 cm^{-1} . Hiervon ausgehend kann man für TIH die folgenden Dissoziationswerte (D_e -Werte) angeben:

$$A, 0^+, 14000; \quad B, 0^+, 4500; \quad C, 1, 3400; \quad D, 1, 2900 \text{ cm}^{-1}.$$

Als Kontrolle für die obenstehenden Dissoziationswerte sei angeführt, daß man durch Extrapolation nach der Rydbergschen bzw. der Birge-

¹⁾ J. H. van Vleck, Astrophys. Journ. **80**, 161, 1934.

Sponerschen Methode aus fünf bekannten Niveaus im Grundzustand $D_e = 14800$ und 20600 cm^{-1} findet. Die Grundzustände von AlH, InH und TlH weisen also eine fallende Serie von Dissoziationswerten auf, nämlich 24000 , 19000 bzw. 14000 cm^{-1} .

Im Zusammenhang mit den Dissoziationswerten sind auch die Termbezeichnungen eingeführt worden, die im Hinblick auf vorher bekannte Verhältnisse im InH wahrscheinlich erscheinen. Der Verfasser will sich jedoch vor anderen Möglichkeiten einer Deutung des Termschemas im TlH nicht verwahren. Die hier angegebene Einteilung der sieben aktivierten Kernschwingungsniveaus soll nur als Vorschlag gelten, der sich am besten den bisherigen Tatsachen anschließt. Die Lagen der drei Terme sind in der Fig. 1c angegeben.

5. *Prädissoziationen im TlH.* Wir haben nun die beobachteten Terme in den Rahmen des von Wigner und Witmer gegebenen Zuordnungsschemas eingefügt. Zwei der aktivierten Terme, *C* und *D*, können dabei als 1-Terme gedeutet werden, weshalb die Übergänge nach dem Grundzustand 0^+ wie bei den $1I - 1\Sigma^+$ -Banden *R*-, *P*- und *Q*-Linien enthalten sollten. Wir wollen nochmals darauf hinweisen, daß der in der Einleitung und in Abschnitt 3 erwähnte Prädissoziationseffekt, welcher sich als Ausbleiben der *Q*-Linien im InH äußert, wegweisend für die Deutung desselben Effekts bei TlH war.

In jener Hinsicht besteht zwischen InH und TlH nur der Unterschied, daß im ersten Falle die T_e -Niveaus für $J > 31$ in $1, (1I), v = 0$ prädissoziiert sind, während im anderen Falle alle T_e -Niveaus prädissoziiert sind. In dem entsprechenden $3I$ -Term beim AlH (s. weiter Abschnitt 6) sind dagegen alle T_e -Niveaus stabil. Es scheint natürlich, eine Erklärung für diese Verkleinerung der Stabilität der T_e -Niveaus in einer entsprechenden Vergrößerung der Termaufspaltung ${}^2P_{11/2} - {}^2P_{1/2}$ zu suchen, welche für Al, In und Tl 112 , 2200 bzw. 7800 cm^{-1} beträgt.

Die Prädissoziationen in den T_e -Niveaus in den Zuständen der genannten Hydride sind schematisch in der Fig. 3 angegeben. Im AlH wird die 1-Kurve aus ${}^2P_{11/2}$ von der 0-Kurve aus ${}^2P_{1/2}$ schon bei großem Kernabstand überschritten, denn die Termaufspaltung in 2P ist hier klein. Die 0-Kurve hat dann einen verschwindend geringen Einfluß auf den Zerfall im 1-Term. Im InH geschieht das Überschneiden erst bei $r = 2,8 \text{ Å}$ (s. Abschnitt 3), im TlH bei noch geringerem Kernabstand. Hierdurch wird die Überlagerung der Wellenfunktionen für den 1- und den 0-Zustand vergrößert, wenn die Dublettaufspaltung wächst, so daß der strahlungslose Zerfall von T_e stärker wird.

TlH unterscheidet sich vom InH auch in bezug auf die Prädissoziationen in den T_d -Niveaus bei den C - und D -Termen sowie in den Rotationsniveaus im B -Term. Im InH waren alle von den Rotationsniveaus mit $J < 34$ in 1H , $v = 0$, stammenden Linien scharf, während im TlH nur einige Linien in der Nähe der Nullage aller Banden einigermaßen scharf sind. Vermutlich sind die Anfangszustände auch dieser Linien instabil, aber der Zerfall ist noch so unbedeutend, daß er kaum merkbar die Linienbreite beeinflusst.

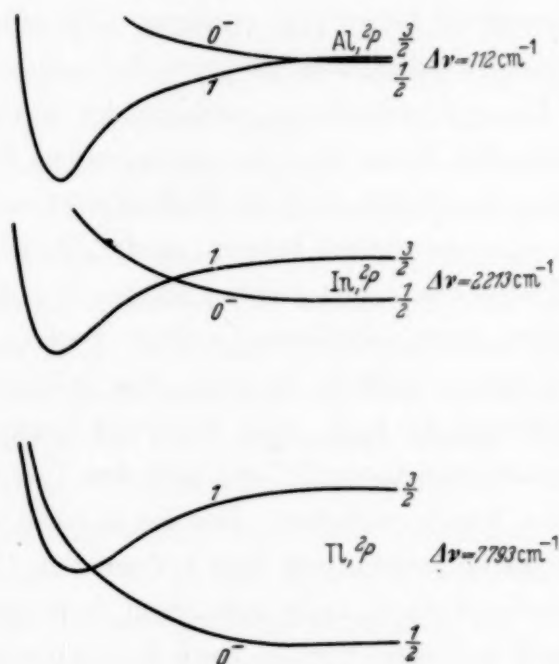


Fig. 3. Prädissoziation der 1-Terme aus $^2P_{1/2}$ von den 0-Termen aus $^2P_{1/2}$ in AlH, InH und TlH.

Der Zerfall nimmt dann schnell zu und ergibt bei J -Werten von etwa $J = 10$ etwa 10 cm^{-1} breite Niveaus. Das Auffallende an der Prädissoziation im TlH ist, daß der eben angegebene Zerfallsverlauf auf fast identisch die gleiche Art in allen Kernschwingungsniveaus sämtlicher aktivierter Terme wiederholt wird. Dies weist darauf hin, daß der Zerfall im TlH nicht in erster Linie von der Energie der aktivierten Terme, sondern von einem anderen, mit Zunahme der Molekülrotation zunehmenden Parameter abhängig ist. Der Unterschied $T(10) - T(0)$ ist von der Größenordnung 400 cm^{-1} , während $\Delta G(v)$ ungefähr 1200 cm^{-1} beträgt, woraus hervorgeht, daß $v = 1$ in Energiegebieten stabile Energieniveaus besitzt, in denen $v = 0$ völlig instabil ist. Sonst pflegt es meistens umgekehrt zu sein, die Rotationsniveaus, die zu $v = 0$ gehören, sind stabil bei höherer Energie als die Rotationsniveaus der oberen Kernschwingungsniveaus.

Dieser eigentümliche Prädissoziationsverlauf steht in direktem Zusammenhang mit den folgenden Verhältnissen im Spektrum des TIH. In Fig. 1 der vorigen Arbeit I wurde gezeigt, daß nur eine einzige Bande, $\nu = 17519 \text{ cm}^{-1}$, mit $v = 0$ im Grundzustand kombiniert. Ursache hierfür ist natürlich, daß die aktivierten Zustände beim TIH so instabil und nach so großen r -Werten verschoben sind, daß die Übergänge gemäß dem Franck-Condon-Prinzip nach der Außenseite der Potentialkurve des Grundzustandes erfolgen müssen. Diese Eigenschaft der Potentialkurven kann ebenfalls den Prädissoziationsverlauf beim TIH erklären. Die effektiven Potentialkurven $V(r) + T(r, J)$ werden nach größeren Kernabständen verschoben, wenn J zunimmt. Diese Verschiebung geschieht um so rascher, je geringer der Dissoziationswert des Terms ist. Im vorliegenden Falle geschieht die Verschiebung offenbar so schnell, daß die Wellenfunktionen des aktivierten Terms schon bei $J = 10$ wesentlich besser von den Wellenfunktionen eines überschneidenden Terms überlagert werden als bei $J = 0$. Die aktivierten Terme im TIH haben einen sehr komplizierten Verlauf. Es ist deshalb schwer, hier eine ebenso detaillierte Deutung der Prädissoziation zu geben wie im Falle des AlH und des InH. Man kann sich denken, daß im großen ganzen die Prädissoziationen beim B -Term und den T_d -Niveaus der C - und D -Terme in folgender Weise geschehen. Der am tiefsten liegende Term (B) wird, wie oben angegeben wurde, von dem 1-Term von $^2P_{1/2}$ prädissoziiert. Es ist möglich, daß der 1-Term auch auf C und D direkt prädissoziierend wirkt, aber der Zerfall in diesen Termen kann auch über den B -Term durch sogenannte akzidentielle Prädissoziation erfolgen.

Die instabilen 0- und 1-Terme von $^2P_{1/2}$ spielen also eine große Rolle bei der Deutung der Prädissoziationen im InH und im TIH. Der 1-Term macht sich außerdem, wie schon in I angegeben wurde, durch eine Reihe von kontinuierlichen Spektralgebieten beim TIH bemerkbar, die am intensivsten im Gebiet der R - und P -Zweige in der 0,0-Bande des $B-A$ -Systems sind [s. Fig. 2 in der vorigen Arbeit I]. Diese Kontinua können von Übergängen zwischen den repellierenden Termen und dem Grundzustand herühren. Durch Überschneiden mit den stabilen Termen entsteht eine Anreicherung von Molekülen in den repellierenden Termen, was in Übereinstimmung mit dem Franck-Condon-Prinzip die Intensität der Kontinua erhöht. Ähnliche Kontinua findet man beim InH wieder ¹⁾.

Es ist die Absicht des Verfassers, Untersuchungen an InD und TlD vorzunehmen, um hierdurch noch weiter den Verlauf der Potentialkurven

¹⁾ Stenvinkel hat kürzlich ähnliche Kontinua im Spektrum von AlH gefunden, ZS. f. Phys. 114, 602, 1939.

klarzulegen. Da die effektiven Potentialkurven bei dem Deutrid einen anderen Verlauf haben als beim Hydrid, darf man ebenfalls ein anderes Bild des Störungsverlaufs erwarten. Verfasser hat früher darauf hingewiesen, daß eine scheinbar relativ kleine Veränderung der Lage der Potentialkurven eine weitgehende Veränderung im Störungsbild bewirken kann. Dies geht auch besonders schön aus einem Versuch mit AlH und AlD hervor, der kürzlich von Hulthén und Grabe (l. c.) ausgeführt worden ist.

6. Die Potentialkurve für den $^1\Pi$ -Zustand im AlH. Dieselbe ist wegen der Potentialschwelle von Interesse, die Hulthén und Rydberg in diesem Term nachgewiesen haben ¹⁾. Im rotationslosen Zustand beträgt die Höhe der Schwelle über der Dissoziationsgrenze etwa 250 cm^{-1} . Es ist nun auch prinzipiell von Interesse, zu untersuchen, ob diese Schwelle eine allein der Potentialkurve für den $^1\Pi$ -Term zuzuschreibende Eigenschaft ist, oder ob sie ganz einfach durch Überschneiden der Potentialkurve des $^1\Pi$ -Terms durch die Potentialkurve irgendeines anderen Terms verursacht wird. Ein Vergleich zwischen AlH, InH und TlH kann diese Fragen beantworten.

Wir hatten oben gesehen, daß *alle* im InH und TlH gefundenen Terme der Atomkombination $^2P + ^2S$ zugeordnet werden können. Wegen der großen Aufspaltung des 2P -Terms im InH und im TlH war es ferner möglich gewesen, die Molekülterme den zugehörigen Komponenten in den Atomdoubletten zuzuordnen. Die gleiche genaue Zuordnung läßt sich im AlH schwer durchführen, da die Doubletaufspaltung im Al zu klein ist, aber man ist berechtigt, auf das AlH die bei InH und TlH gewonnenen entsprechenden Ergebnisse anzuwenden. Aus Fig. 1 folgt, daß der $^1\Pi$ -Term im AlH $^2P_{1/2}$ zugeordnet werden muß, denn in den beiden anderen Hydriden geht dieser $^1\Pi$ -Term bei großen Kernabständen in einen 1-Term von $^2P_{1/2}$ über. Die stabilen 1-($^1\Pi$ -)Terme des InH und TlH sind als Komponenten der $^3\Pi$ -Terme anzusehen, und sie sollen daher nicht mit dem $^1\Pi$ -Term des AlH verglichen werden. Da $^2P_{1/2}$ der tiefste Term des Al ist, kann die Bildung einer Schwelle in $^1\Pi$ infolge Überschneidung nicht stattfinden. Die Schwelle ist daher als eine für die Potentialkurve des $^1\Pi$ -Terms spezifische Eigenschaft anzusehen. Diese Verhältnisse müssen bei der Deutung der Abbrüche in den Bandenzweigen des $^1\Pi - ^1\Sigma$ -Systems bei niedrigem Druck in der Lichtquelle beachtet werden ²⁾. (Selbst wenn der $^1\Pi$ -Term nach $^2P_{1/2}$ dissoziierte, würde eine Überschneidung von $^1\Pi$ durch einen instabilen Term von $^2P_{1/2}$ nur einen Teil der Schwelle erklären können, nämlich eine Höhe

¹⁾ E. Hulthén u. R. Rydberg, Nature **131**, 470, 1933; E. Hulthén, ZS. f. Phys. l. c. — ²⁾ E. Hulthén, Ark. f. Mat., Astron. och Fys 27 B, Nr. 5, 8. November 1939.

von der Größe ${}^2P_{1/2} - {}^2P_{1/2} = 112 \text{ cm.}$) Die Prädissoziation im 1I -Term des AlH entsteht durch Zerfall infolge Rotation. Dies wird experimentell dadurch bestätigt, daß der Druckeffekt im AlH bei weitem nicht denselben Umfang erreicht wie z. B. im C -Term des CaH, in dem ein typischer Zerfall durch Überschneidung vorliegt (s. weiter Abschnitt 8).

Die in die Atomkombination ${}^2P + {}^2S$ dissoziierenden Molekülterme sind in der Fig. 1a angegeben. Der instabile ${}^3\Sigma$ -Term (in der Fig. 1a gestrichelt) ist noch nicht beobachtet worden. Die Figur ist in so kleinem Maßstab gezeichnet, daß die Schwelle in 1I kaum hervortritt. Auf Grund der Lage der Terme im sogenannten vereinigten Atom — in diesem Falle bestand es aus Si —, zog Mulliken (l. c.) den Schluß, daß 1I höher als 3I liegt. Im oberen Term des von Holst¹⁾ gefundenen ${}^3\Sigma - {}^3I$ -Systems tritt eine Prädissoziation auf, die ebenfalls darauf hinweist, daß der genannte Schluß zutrifft. Diese Annahme wird nun weiter dadurch bekräftigt, daß T_d stabiler als T_c ist, und zwar sowohl im InH als auch im TlH. Dies bedeutet nämlich, daß der überschneidende 1-Term von ${}^2P_{1/2}$ höher liegt als der 0-Term desselben Atomterms. Bei kleinen Kernabständen geht dann der 1-Term in 1I und 0- in 3I über, wodurch 1I höher zu liegen kommt als 3I .

7. *Das Termschema des Quecksilberhydrids.* Hulthén und Rydberg (l. c.) haben drei dicht liegende Terme im HgH nachgewiesen, die alle ${}^2\Sigma$ -Charakter besitzen. Diese Terme kombinieren mit dem Grundzustand, und zwar liegen die 0,0-Banden bei $\lambda\lambda$ 2700, 2807 und 2950 Å. Alle Terme besitzen r -Werte, die wesentlich größer als die des Grundzustandes sind. Da die Termaufspaltung ${}^3P_2 - {}^3P_0$ im Hg außerdem groß ist (6400 cm^{-1}), liegt die Annahme nahe, daß die erwähnten Terme einen Grenzfall zwischen Hunds Fall b und c darstellen und daß sie daher ohne Verstoß gegen die Regeln von Wigner und Witmer der Atomtermkombination Hg, ${}^3P + \text{H}, {}^2S$ zugeordnet werden können. Mulliken²⁾ hat ausführlich angegeben, wie der Übergang von Fall a und b zu Fall c beim HgH geschehen kann. Es werden hierbei die ${}^2\Sigma$ -Terme in $\frac{1}{2}$ -Terme übergeführt. Der Übergang von $\frac{1}{2}$ (Fall c) zum Grundzustand ${}^2\Sigma$ (Fall b) ist am besten vergleichbar mit dem System ${}^2H_{1/2}$ (Fall a) — ${}^2\Sigma$ (Fall b). Die Banden müssen demnach sechs Zweige, R_1, R_2 und P_1, P_2 nebst Q_1, Q_2 enthalten. Die obige Annahme wird nun dadurch gestärkt, daß einer der drei Terme, den Rydberg mit ${}^2\Sigma^1$ bezeichnet (Termwert 33876 cm^{-1}), zu Q_1 - und Q_2 -Zweigen Anlaß gibt,

¹⁾ W. Holst, ZS. f. Phys. **86**, 338, 1933. — ²⁾ R. S. Mulliken, Phys. Rev. **36**, 1440, 1930.

die besonders stark in der 0,2-Bande bei λ 3148 sind. Diese Q-Linien befinden sich nicht nur in der Nähe der Nullagen der Banden, sondern man kann ihnen auch zu hohen Rotationszahlen folgen.

8. *Die Termzuordnungen in den Erdalkalihydriden.* Die vom Verfasser früher ¹⁾ angegebenen Zuordnungen zwischen den Spektraltermen der Erdalkalihydride und den Termen der entsprechenden Erdalkaliatome sind in Kürze die folgenden. Der Grundzustand der Moleküle dissoziiert zur Kombination der atomaren Grundzustände: $N, {}^2\Sigma - {}^1S + {}^2S$. Die vier nächstfolgenden aktivierten Molekülterme werden alle zu dem ersten aktivierten Atomterm der Erdalkalimetalle dissoziiert: $A, {}^2\Pi$; $B, {}^2\Sigma$; $E, {}^2\Pi$ und $D, {}^2\Sigma - {}^3P + {}^2S$. Betreffs der Zuordnung $E - {}^3P + {}^2S$ hat sich der Verfasser jedoch ausdrücklich verwahrt, da das spektroskopische Beobachtungsmaterial noch zu unzureichend ist, um die Möglichkeit der Zuordnung $E - {}^3D + {}^2S$ auszuschließen. Schließlich wird angenommen, daß der am höchsten liegende Molekülterm $C, {}^2\Sigma$ nach ${}^3S + {}^2S$ dissoziiert wird. Die in den C-Termen beobachteten Prädissoziationsstellen werden in gleiche Höhe mit der Atomtermkombination ${}^3P + {}^2S$ verlegt.

Dieses Termschema ist von einigen Verfassern benutzt worden, doch hat man auch die Möglichkeit anderer Zuordnungen als der oben angegebenen diskutiert. So schlagen More und Cornell ²⁾ für SrH die folgende Zuordnung vor (More und Cornells Alternative I): $N - {}^1S + {}^2S$; $A, B - {}^3P + {}^2S$; $E, D - {}^3D + {}^2S$ und $C - {}^3S + {}^2S$. Die gleichen Zuordnungen werden auch von Herzberg ³⁾ im Falle des CaH vorgeschlagen. More und Cornell verlegen die Prädissoziation im C-Term in gleiche Höhe mit ${}^3D + {}^2S$, während Herzberg ${}^3P + {}^2S$ als Dissoziationsgrenze angibt. More und Cornells Alternative II stimmt mit dem Termschema des Verfassers überein. Schließlich machen Schmid und Gerö ⁴⁾ den Vorschlag, die niedrigste Atomtermkombination bei den Termzuordnungen ganz auszuschließen. Dies sollte nach Schmid und Gerö ganz allgemein für alle Hydride der zweiten und dritten Gruppe gelten. Die erwähnte Termkombination ${}^1S + {}^2S$ sollte dabei in gleiche Höhe oder sogar in geringere Höhe als der Grundzustand des Moleküls verlegt werden. Ein detailliertes Termschema haben Schmid und Gerö noch nicht veröffentlicht.

Die Meinungen über die Termzuordnungen der Erdalkalihydride gehen offenbar weit auseinander. Es wird daher angebracht sein, zu entscheiden,

¹⁾ B. Grundström, l. c. — ²⁾ K. R. More u. S. D. Cornell, Phys. Rev. **53**, 806, 1938. — ³⁾ G. Herzberg, Molekülspektren und Molekülstruktur (S. 331). Dresden u. Leipzig, 1939. — ⁴⁾ R. Schmid u. R. Gerö, Ann. d. Phys. (5) **33**, 70, 1938.

ob 3P oder 3D als Prädissoziationsgrenze gewählt werden soll. Der Prädissoziationsverlauf und das Termschema des BaH unterscheiden sich in wesentlichen Zügen von denen der Ca- und Sr-Hydride, weshalb BaH bis auf weiteres von der Diskussion ausgeschlossen sein soll.

Wir nehmen in Übereinstimmung mit Hund und Mulliken an, daß der Grundzustand bei CaH und SrH zu der tiefsten Atomtermkombination dissoziiert wird; der Vorschlag von Schmid und Gerö soll weiter unten behandelt werden. Man kann weiter mit großer Sicherheit annehmen, daß die aktivierten A - und \dot{B} -Terme zu $^3P + ^2S$ dissoziiert werden. Betreffs der Dissoziationsgrenzen der übrigen Molekülterme weiß man nichts Sicheres. Leider kennt man beim SrH auch zu wenige Kernschwingungsniveaus in den A - und B -Termen, um Extrapolationen vornehmen zu können. Es bleiben jedoch vier Terme, nämlich N , A und B im CaH nebst N im SrH, übrig, deren Dissoziationsgrenzen als bekannt angesehen werden können und deren Dissoziationstermwerte man auch extrapolieren kann. Bei dieser Extrapolation muß man aus dem in Abschnitt 2 bereits behandelten Grunde sowohl die Methode von Rydberg als auch die von Birge und Sponer benutzen. In der nachstehenden Tabelle bezeichnet D_I die Extrapolation der D_e -Werte nach der Rydbergschen Methode, D_{II} die nach der Birge-Sponerschen.

	D_I	D_{II}	D_{III}	D_{IV}
CaH, N	15 000	21 500	14 500	9 400
A	15 500	22 000	15 300	10 000
B	14 500	20 500	14 000	9 000
SrH, N	15 000	21 500	14 000	10 400

In der gleichen Tabelle sind die Dissoziationstermwerte D_{III} und D_{IV} aufgeführt, die man mit 3P_2 bzw. 3D_2 als Prädissoziationsgrenze erhält. Es sei darauf hingewiesen, daß D_{III} die höchsten Dissoziationswerte sind, die überhaupt im Zusammenhang mit den oben angegebenen Termzuordnungen in Frage kommen. Trotzdem ist D_{II} durchweg ungefähr 50% höher als D_{III} . Dies zeigt, daß die Methode von Birge und Sponer für diese Terme nicht anwendbar ist. Dagegen ist die Übereinstimmung zwischen D_I und D_{III} so gut, daß man bei der Wahl der Prädissoziationsgrenze 3P vor 3D den Vorzug geben muß.

Dann kommt die Frage, welcher Term die Prädissoziation im C -Term verursacht. Es gibt zwei Alternativen. Entweder wird der C -Term von $D, ^2\Sigma$ (More-Cornell und Verf.) dissoziiert, oder aber von Quartett-

termen (4Σ , $4\P$) von $3P + 2S$ mit niedrigem Dissoziationswert (Herzberg). Im ersten Falle muß D , 2Σ zu $3P$, im anderen Falle zu $3D$ zugeordnet werden.

Die Prädissoziationen in den C -Termen sind typische Beispiele für den Zerfall durch Überschneidung. Dies zeigt die große Zahl von Rotations- und Kernschwingungsniveaus, die oberhalb der Prädissoziationsgrenze bei Erhöhung des Druckes in der Lichtquelle auftreten. Im Zusammenhang mit der Prädissoziation treten Störungen bei den unmittelbar unter der Prädissoziationsgrenze liegenden stabilen Rotationsniveaus in den C -Termen auf. Die Störungen sind intensiv, von der Größenordnung von 20 cm^{-1} , und die Störungsgebiete lösen sich gegenseitig rasch ab. Eine Überschneidung eines repellierenden Terms kann nur Anlaß zu Prädissoziation sein, nicht aber zu Störungen von solcher Art, wie sie hier vorliegen. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß der überschneidende Term stabil ist, denn dann können die Störungen durch die zu diesem Term gehörenden, unmittelbar unter der Dissoziationsgrenze des Terms liegenden stabilen Rotationsniveaus verursacht sein. Im CaH und SrH hat man bisher nur einen einzigen stabilen Term gefunden, der den C -Term überschneidet, nämlich D , 2Σ . Die Annahme ist daher natürlich, daß dieser Term die Prädissoziation im C -Term verursacht und daß D , 2Σ zu $3P$ dissoziiert wird.

Der Grund, weshalb Herzberg glaubt, daß die Prädissoziation nicht durch den D -Term verursacht werden kann, ist der, daß nach den Regeln von Wigner und Witmer nicht sowohl B , 2Σ als auch D , 2Σ aus den Atomtermen $3P + 2S$ entstehen können. Indessen ist der D -Term durch einen r_e -Wert ausgezeichnet, der wesentlich die Werte aller anderen Terme im CaH und SrH übersteigt. Wenn wir deshalb in Anlehnung an die Verhältnisse bei den vorher diskutierten Hydriden die D -Terme als $\frac{1}{2}$ -Terme betrachten, so sind wir berechtigt, die D -Terme $3P + 2S$ zuzuordnen¹⁾. Die Gesamtzahl der molekularen Terme von $3P + 2S$ erleidet hierdurch natürlich keine Veränderung, denn statt die Quartett-Terme 4Σ oder $4\P$ einzuführen, lassen wir ganz einfach den D -Term einen Teil dieser Quartettterme ausmachen, nämlich einen solchen Teil, der mit dem Grundzustand kombinieren kann. Daß man im Spektrum keine Q -Linien (im D -System) beobachtet, weist darauf hin, daß der Übergang von Fall b zu Fall c nicht so weit fortgeschritten ist wie z. B. im HgH . Dies hängt damit zusammen, daß die Aufspaltung $3P_2 - 3P_0$ im Ca nur 160 cm^{-1} bzw. im Sr nur 580 cm^{-1} beträgt. Es ist möglich, daß der E -Term einen anderen Teil der Quartettterme ausmacht oder daß man die anderen Komponenten der Quartett-

¹⁾ Diese Deutung hat der Verf. schon in seiner Dissertation (S. 88) vorgeschlagen.

terme in Fortsetzung der experimentellen Untersuchungen wird nachweisen können.

9. *Das Dissoziationsschema von Schmid und Gerö.* Das Schmid-Gerö'sche Dissoziationsschema der Hydride der zweiten und dritten Gruppe des periodischen Systems ist schon von Hulthén (l. c.) eingehend kritisiert worden. Schmid und Gerö behaupten, daß das bisher angewandte Zuordnungsprinzip, welches vor allem dadurch ausgezeichnet ist, daß der Grundzustand der Hydride der Kombination der Grundzustände der separierten Atome zugeordnet wird, zu fast unübersehbaren Schwierigkeiten bei der Deutung der Dissoziationsschemata der Moleküle führen soll.

Aus dem im vorhergehenden Abschnitt Gesagten geht hervor, daß es nicht notwendig ist, eine Umgruppierung des Termschemas vorzunehmen, um das Auftreten der überzähligen Terme in den Erdalkalihydriden und in ähnlichen Fällen zu verstehen. Diese Terme lassen sich vielmehr auf natürliche Weise in das gegenwärtige Termschema einpassen, so daß die Terme also keineswegs überzählig sind.

Wir wollen jedoch vorübergehend den Vorschlag von Schmid und Gerö annehmen, d. h. die Kombination der Grundzustände der separierten Atome ebenso hoch oder etwas niedriger legen als den Grundzustand des Hydrids. Die Folge hiervon würde im Falle des CaH sein, daß keiner der Atomterme 3P , 3D , 1D und 1P Dissoziationsgrenzen für die Hydridterme A , B , E und D bilden kann, denn diese Terme würden gegenseitig in gleiche Höhe plazierte werden. Wie sollte man weiter die Abwesenheit von Prädissoziation in den obenerwähnten Hydridtermen erklären können? In Schmid und Gerö's Termschema sollten zahlreiche Prädissoziationen auftreten, während man in Wirklichkeit nur eine solche im C -Term findet.

10. *Die Ursache der Prädissoziationsphänomene.* Man hat bisher als Ursache der Prädissoziation den Zerfall durch Rotation oder durch Überschneidung von Potentialkurven angegeben. Die Zahl der Prädissoziationen, die experimentell nachgewiesen ist, ist nunmehr sehr groß, und man hat sie einwandfrei deuten können in Übereinstimmung mit einer der beiden obenstehenden Annahmen. Hierbei spielt außer dem Verlauf der Potentialkurven auch der Symmetriecharakter der Terme eine dominierende Rolle, was am besten aus den Prädissoziationen im MgH , BeH , InH und TlH hervorgeht.

Schüler und Mitarbeiter¹⁾ haben kürzlich eine Reihe von Untersuchungen über Spektren von AlH , CuH und BiH , die im Hohlkathoden-

¹⁾ H. Schüler, H. Gollnow u. E. Fechner, Ann. d. Phys. **36**, 328, 1939, und andere dort angegebene Arbeiten.

entladungsrohr erhalten worden sind, veröffentlicht. Sie sind dabei zu der Auffassung gelangt, daß die bei niedrigem Druck beobachteten Abbrüche der Bandenzweige im $1I - 1\Sigma$ -System im AlH nicht durch Prädissociation in der oben angegebenen Weise verursacht sind. Außerdem wird von ihnen mehrmals behauptet, daß die alte Methode bei AlH nicht einwandfrei sei. Diese Behauptung ist aber unrichtig. Es verhält sich im Gegenteil so, daß Hulthén bei AlH in dieser Weise eine in hohem Grade eindeutige Erklärung der Prädissociation sowohl im $1I$ - als auch in dem aktivierten $1\Sigma^{**}$ -Term gegeben hat. Es muß in diesem Zusammenhang auch hervorgehoben werden, daß die Abbrüche in dem $1I - 1\Sigma$ -System nicht, wie die genannten Verfasser geltend machen wollen, auf einer Instabilität im Grundzustand beruhen. Alle Tatsachen sprechen dafür, daß die Instabilität nach dem aktivierten Term $1I$ verlegt werden muß ¹⁾. Was im besonderen die Potentialschwelle dieses Zustandes betrifft, so haben Hulthén und Rydberg ²⁾ ursprünglich gezeigt, daß zwei Alternativen bei der Bildung der Schwelle denkbar sind: die Schwelle ist entweder durch Überschneidung entstanden, oder aber sie ist eine für den $1I$ -Zustand spezifische Eigenschaft. Ein Vergleich mit InH und TlH (s. Abschnitt 6) spricht stark zugunsten der letzteren Möglichkeit.

Es ist nicht klar zu ersehen, in welchem Maße die von Schüler und Mitarbeitern diskutierten Wandprozesse als eine allgemeine Deutung der Prädissociationserscheinungen benutzt werden sollen. Es scheint jedoch schwer zu sein, beispielsweise diejenigen Prädissociationen mit Hilfe derartiger Prozesse zu deuten, in denen der Zerfall in mehreren verschiedenen Energiebereichen desselben Elektronenzustandes vorkommt, oder in denen die Symmetrieeigenschaften der Moleküle sich so stark geltend machen wie beim MgH, InH und TlH.

Der Verfasser will schließlich hervorheben, daß der Mullikensche Kopplungsfall „*far nuclei case c*“ eine größere Beachtung als bisher verdient. Es gibt auch andere, vorzugsweise schwere Hydride, die hier nicht behandelt worden sind, bei welchen „überzählige“ Terme in ähnlicher Weise gedeutet werden können. So liegt z. B. bei BiH schon im Bi-Atom fast vollständige (j, j)-Kopplung vor.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, 2. November 1939.

¹⁾ E. Hulthén, l. c. — ²⁾ E. Hulthén u. R. Rydberg, Nature, l. c.

Die durchdringende Strahlung hinter mehr als 300 m Wasseräquivalent.

Von J. Barnóthy in Budapest.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Dezember 1939.)

Es werden die Ergebnisse von Tiefenmessungen und von Horizontalmessungen in Meereshöhe diskutiert. Einige Eigenarten, wie Intensitätsabnahme mit der 2.6ten Potenz der Tiefe, starker Abfall der Intensität bei dünnen und Wiederanstieg der Intensität bei dickeren zwischengelegten Bleischichten, sowie größere Intensität in großen Tiefen aus geneigten Richtungen können erklärt werden, wenn die Strahlung in großen Tiefen bzw. in Meereshöhe aus Horizontalrichtung aus Neutrinos oder Neutronen besteht, die aus dem Zerfall der Mesonen entstehen.

Mit einer Dreifach-Koinzidenzapparatur wurden in einer Tiefe von 980 m W. Ä. (Wasseräquivalent) Absorptionsmessungen der Ultrastrahlung mit zwischen die Röhren gelegten Bleiabsorbern ausgeführt *). Wurde nur zwischen den zwei unteren Zählröhren eine Bleischicht angebracht (Fig. 1), dann sank die Intensität bis zu etwa 10 cm Pb auf die Hälfte, stieg aber bei Erhöhung der Bleidicke wieder an und erreichte bei 30 bis 50 cm Pb 90 % der Intensität ohne Blei. Wurde aber auch zwischen den zwei oberen Zählröhren eine Bleischicht angebracht, so trat jedesmal — unabhängig davon, wieviel Blei sich schon zwischen den zwei unteren Zählröhren befand — eine weitere Abnahme der Intensität ein [1]. Dieses eigenartige Verhalten, nämlich der Wiederanstieg der Intensität bei größeren Bleischichten, kann auch dann beobachtet werden, wenn man auf Meereshöhe mit einer Apparatur mit sehr schmaler Gesichtsfeldöffnung (4 bis 8°) in horizontaler Richtung mißt.

Desgleichen findet man ein Minimum in der Absorptionskurve von Wilson [2] in 300 m W. Ä. Tiefe bei 10 cm Pb, sowie in den Richtungsmessungen von Bernardini und Bocciarelli [3] auf Meereshöhe, in Richtungen nahe zur Horizontalen bei 3 cm Pb. Sämtliche Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, die Intensitätswerte in % der Intensität ohne Blei angegeben.

Die Erscheinung kann folgendermaßen erklärt werden: Die durchdringende Strahlung löst in dem Material, das sich oberhalb der Apparatur befindet — also bei den Tiefenmessungen in Mergel, bei Horizontalmessungen auf Meereshöhe in Luft —, ionisierende Sekundärstrahlen mit einer Reichweite von ungefähr 5 cm Pb, in Blei dagegen solche mit etwa 20 cm Pb Reichweite aus. Aus der Größe der Reichweite kann man auf schwere

*) Gemeinsam mit M. Forró.

Tabelle 1. Relative Intensität bei dünnen und dicken Bleischichten.

Autor	cm Pb	Rel. Int. %	cm Pb	Rel. Int. %
Barnóthy und Forró (1938) 980 m	10	56	50	91
Barnóthy und Forró (1939) 965 m	2×10	41	2×40	82
Barnóthy und Forró*) (1939) 965 m	2×5	56	2×20	77
Wilson (1938) 300 m	10	70	25	98
Barnóthy (1936) 89° Seehöhe	2×2	32	2×15	54
Bernardini (1935) 60° Seehöhe . . .	3	59	2×15	60
Bernardini (1935) 75° Seehöhe . . .	3	67	2×15	73
Bernardini (1935) 85° Seehöhe . . .	3	57	2×15	83

Teilchen, wahrscheinlich aus Kerntreffern stammende Mesonen schließen. Wird bei Tiefenmessungen zwischen die unteren Röhren ein Bleiabsorber gelegt, so absorbiert er die im Mergel entstandenen Sekundären, noch bevor sie das untere Zählrohr zum Ansprechen bringen können, und die Intensität sinkt demgemäß. Wird aber die Dicke der Bleischicht weiter erhöht, so nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, daß in Blei weitere Sekundäre entstehen, die auch das unterste Zählrohr zum Ansprechen bringen. Nach dem Wiederanstieg erreicht die Intensität fast den vollen Betrag der Intensität ohne Blei. Hieraus folgt, daß die Auslösewahrscheinlichkeit eines Sekundärstrahles aus einer Bleischicht von 30 bis 50 cm Dicke nahezu 100 % beträgt; der Wirkungsquerschnitt pro Bleiatom ergibt sich daraus zu etwa 10^{-24} cm². Ein Wert, der mit dem experimentell bestimmten Querschnitt des Bleiatomkerns übereinstimmt und als weiterer Beweis für die Entstehung dieser Sekundären aus Kerntreffern betrachtet werden kann.

Setzen wir zuerst den Fall voraus, daß die auslösende Strahlung aus ionisierenden Teilchen besteht. Dann sind diejenigen Sekundäre aus Mergel, die schon durch die ersten cm Pb absorbiert werden, von solchen Primärstrahlen erzeugt, die das unterste Rohr selbst nicht durchquert haben. Der Anstieg nach dem Minimum kann aber wiederum nur Sekundären zugeschrieben werden, die von solchen Primären erzeugt sind, welche zwar die oberen zwei Röhren, nicht aber das unterste Rohr durchqueren; dafür aber in dem Blei einen Sekundärstrahl erzeugen, der sodann das



Fig. 1.

Auslösung des untersten Zählrohrs durch ein in der Bleischicht erzeugtes Sekundärteilchen. Der Primärstrahl bringt nur die zwei oberen Röhren zum Ansprechen.

*) Mit 70 cm Holz oberhalb der Anordnung.

unterste Zählrohr zum Ansprechen bringt (Fig. 1). Aus der Geometrie der Anordnung kann man den Wiederanstieg der Intensität durch diese aus Blei hinzukommenden Sekundären abschätzen und findet so, daß der Anstieg höchstens 5 % der Gesamtintensität im Minimum betragen kann, selbst wenn man die Auslösewahrscheinlichkeit auch für dünne Bleischichten gleich 100 % setzt. Der Wiederanstieg (60 % der Intensität im Minimum) ist also jedenfalls durch eine nicht ionisierende Komponente verursacht, die aus Neutrettos, Neutrinos oder Neutronen bestehen dürfte.

Liegen bei einer Dreifach-Koinzidenzanordnung je 40 cm Pb, also insgesamt 80 cm Pb zwischen den Röhren, und werden oberhalb der Apparatur noch 40 cm Pb angebracht, so sinkt die Intensität um 30 ± 8 %. Wäre die mit 80 cm Pb gefilterte Strahlung ionisierend, so würde die oberhalb der Apparatur angebrachte Bleischicht in der Tiefe von 980 m W. Ä. bloß eine Abnahme um 1,2 % bewirken. Die in dieser Tiefe vorhandene durchdringende Komponente besteht also zum größten Teil — wenn nicht ausschließlich — aus einer nicht ionisierenden Strahlung. Zu demselben Ergebnis gelangten wir auf Grund unserer Messungen [4] schon 1936.

Bestimmt man die Ansprechwahrscheinlichkeit eines Zählrohres in einer Vierfach-Koinzidenzapparatur, wenn zwischen den Röhren je 40, also insgesamt 120 cm Pb liegen, so findet man sie zu etwa 80 %. Bei Berücksichtigung der Streuung der Sekundären stimmt dieser Wert gut mit der Auslösewahrscheinlichkeit eines Sekundärstrahles überein, die sich bei einer Bleischicht von 40 cm Dicke aus dem Wiederanstieg der Intensität ergibt. Die nicht ionisierende durchdringende Strahlung ist also in Blei und wohl auch in Mergel im Mittel immer von einem ionisierenden Sekundärteilchen begleitet. Auch wenn man mit keinem weiteren Energieverlust zu rechnen braucht, so ist trotzdem für die Auslösung dieser ionisierenden Sekundären durch Kerntreffer wenigstens mit 10^8 e-Volt Energieverlust pro m W. Ä. zu rechnen.

Besteht die nicht ionisierende durchdringende Strahlung nun aus Neutronen, Neutrinos oder Neutrettos? Der größte Unterschied zwischen den Teilchen ist die endliche Lebensdauer der Neutrettos. Sie wird sich geltend machen, wenn man Intensitäten bei gleicher Absorberdicke, aber verschiedener Wegstrecke der Teilchen vergleicht. Zu diesem Zweck wurde eine Fünffach-Koinzidenzapparatur mit sehr schmaler Gesichtsfeldöffnung gebaut und im Institutsturm in horizontaler Richtung aufgestellt. Zwischen die Röhren wurden 150 cm Blei gelegt. Die mittlere Dicke der Luftmasse in der Richtung des Gesichtsfeldes entspricht 300 m W. Ä., also gradesoviel, als wie bei den Messungen von Wilson [2]. Auch die

Dicke der zwischengelegten Bleischicht, sowie die Zahl der Zählröhren war dieselbe. Die Absolutintensität beträgt: bei meiner Anordnung $2,3 \cdot 10^{-5}$ Koinz./sec cm² Raumwinkleinheit, während sie bei Wilson $2,6 \cdot 10^{-5}$ Koinz./sec cm² Raumwinkleinheit ist. Man kann wohl damit rechnen, daß für beide Apparaturen die Mesonen- bzw. Neutrettointensität an ihrem Entstehungsort, der bei etwa 80 mm Hg unter der Atmosphären-grenze liegt, die gleiche war. Nun ist aber die Wegstrecke, die ein Meson oder Neutretto vom Entstehungsort vertikal bis zu einer Tiefe von 300 m W. Ä. zu durchlaufen hat, ungefähr 16 km, während sie bis zu meiner horizontal gestellten Apparatur einen Weg von ungefähr 570 km zu durchlaufen haben. Infolge des spontanen Zerfalls auf dem viel längeren Wege, wäre bei der horizontal gestellten Apparatur eine viel kleinere Intensität zu erwarten. Aus der Gleichheit der Intensitäten folgt also, daß die Strahlung aus der Horizontalrichtung weder aus Mesonen noch aus Neutrettos bestehen kann. Nun zeigen sich bei der horizontalen Strahlung dieselben Erscheinungen, die man in großen Tiefen findet. Es scheint also der Schluß gerechtfertigt zu sein, daß auch die nicht ionisierende Strahlung in großen Tiefen nicht aus Neutrettos, sondern aus Neutrinos oder Neutronen besteht.

Nach der Theorie von Yukawa [5] entstehen Neutrinos bei dem spontanen Zerfall der Mesonen. Nach Majomdar und Kothari [5a] können Mesonen, deren Energie größer als $2 Mc^2 \sim 2 \cdot 10^9$ e-Volt ist, mit ziemlich großer Wahrscheinlichkeit in ein Proton und ein Neutron zerfallen. Wir berechnen den Intensitätsverlauf dieser verschiedenen Teilchen unter der Annahme, daß die neutralen Teilchen und Protonen aus dem Zerfall der Mesonen entstehen und das differentielle Spektrum der Mesonen am Ort ihrer Entstehung die Form:

$$f_m(E) = \frac{A}{E^{\gamma+1}} \quad (1)$$

hat. Die Zahl der Mesonen, die eine Tiefe h erreichen, ist dann:

$$F_m(h) = \int_{a h}^{E_{max}} \frac{A}{E^{\gamma+1}} dE = \frac{A}{\gamma} [(a h)^{-\gamma} - E_{max}^{-\gamma}], \quad (2)$$

wo a der Energieverlust pro m W. Ä., E_{max} die Grenzenergie des Mesonen-spektrums bedeuten. Die Werte für den Energieverlust sind in Tabelle 2, Spalte 2 angeführt [5b]. Die Grenzenergie kann folgendermaßen abgeschätzt werden. Nach unseren 1936 ausgeführten Messungen [4] kann die Intensität hinter 2500 m W. Ä. und nach den Messungen von Wilson [6] hinter 2800 m W. Ä. gleich Null gesetzt werden. Der Energieverlust der nicht ionisierenden Strahlung beträgt nach den obigen Ausführungen

Tabelle 2. Der berechnete Intensitätsverlauf mit der Tiefe für die verschiedenen Teilchenarten.

h m W. Ä.	a a_p		Intensität *) der						x
	10^8 e-Volt/m W. Ä.		Mesonen (m)	Elekt- ronen (e)	Neutrinos (n)	Neutronen (N)	Proto- nen (P)	$\Sigma m + e$ + $N + P$	
20	3,05	2,1	13800	1590	35600	12400	2140	29930	
50	3,35	2,5	2704	394	3280	2044	247	5390	1,87
100	3,55	2,7	789	131	539	422	37	1379	1,97
200	3,80	3,0	207	37,3	89	78,6	4,9	328	2,07
300	3,95	3,1	83,3	16,3	31	28,4	1,5	130	2,29
400	4,05	3,2	36,4	7,3	14,6	13,65	0,6	58	2,81
500	4,10	—	13,5	2,8	8,25	7,69	—	24	3,92
600	—	—	—	—	4,99	4,78	—	4,78	7,62
700	—	—	—	—	3,31	3,18	—	3,18	2,65
800	—	—	—	—	2,30	2,22	—	2,22	2,69
1000	—	—	—	—	1,23	1,22	—	1,22	2,68
1500	—	—	—	—	0,35	0,34	—	0,34	3,15
2000	—	—	—	—	0,097	0,095	—	0,095	4,42

wenigstens 10^8 e-Volt pro m W. Ä., woraus sich die Grenzenergie der Neutrinos bzw. der Neutronen zu $\sim 2,5 \cdot 10^{11}$ e-Volt berechnet. Da nach unserer Annahme die neutralen Teilchen aus dem spontanen Zerfall der Mesonen entstehen, müßten die Mesonen eine Grenzenergie gleicher Größe haben. Da Teilchen solcher Energie aber schon allein an Ionisation einen Energieverlust von $4 \cdot 10^8$ e-Volt pro m W. Ä. erleiden, können sie höchstens 600 m W. Ä. Tiefe erreichen. Auch die Reichweite der aus den Mesonen eventuell entstehenden Protonen ist nicht größer. Für die Intensität in größeren Tiefen sind also die neutralen Teilchen verantwortlich.

Nun können solche Tiefen, wegen des nicht unbeträchtlichen Energieverlustes von 10^8 e-Volt pro m W. Ä., auch von neutralen Teilchen nur bei sehr großen Anfangsenergien erreicht werden. Große Energien erhalten die Neutrinos bzw. die Neutronen aber bei dem spontanen Zerfall der Mesonen nur dann, wenn die Energie des Mesons noch nicht durch Absorption wesentlich vermindert worden ist. Dies ist der Fall bei den Mesonen, die in der Luftschicht zerfallen. Aus dem Zerfall innerhalb der Erdschicht erhalten auch Neutrinos kaum mehr als $40 \cdot 10^6$ e-Volt und können so außer Betracht gelassen werden. Von N Mesonen der Energie E zerfallen in der Luftschicht

$$N \left(1 - e^{-\frac{l E_0}{\tau_0 c E}} \right) \approx N \frac{l E_0}{\tau_0 c E}, \quad \text{wenn} \quad \frac{l E_0}{\tau_0 c E} \ll 1, \quad (3)$$

und ebenso groß ist die Zahl der entstehenden Elektronen und Neutrinos bzw. Neutronen und Protonen, die alle ungefähr die Hälfte der Energie

*) In willkürlichen Einheiten $A = 10^{20}$.

der Mesonen übernehmen. l ist die Wegstrecke der Mesonen in der Luftschicht. $E_0 = 8 \cdot 10^7$ e-Volt die Ruheenergie, τ_0 die Lebensdauer des Mesons.

Zerfallen die Mesonen nur in Elektronen und Neutrinos (Fall I.), dann erhalten wir in einer Tiefe h

$$F_n(h) = \int_{2a_n h}^{2E_{max}} \frac{A}{E^{\gamma+1}} \frac{l E_0}{\tau_0 c E} dE = \frac{A l E_0}{\tau_0 c (\gamma+1)} [(2a_n h)^{-(\gamma+1)} - (2E_{max})^{-(\gamma+1)}] \quad (4)$$

Neutrinos, wo $a_n = 1 \cdot 10^8$ e-Volt pro m W. Ä. ist. Zerfallen dagegen die Mesonen mit mehr als $2 \cdot 10^9$ e-Volt in Protonen und Neutronen (Fall II.), dann ist die Zahl der Protonen in einer Tiefe h durch

$$\begin{aligned} F_p(h) &= \int_{2a_p h + 2 \cdot 10^9}^{2E_{max}} \frac{A}{E^{\gamma+1}} \frac{l E_0}{\tau_0 c E} dE \\ &= \frac{A l E_0}{\tau_0 c (\gamma+1)} [(2a_p h + 2 \cdot 10^9)^{-(\gamma+1)} - (2E_{max})^{-(\gamma+1)}] \end{aligned} \quad (5)$$

und die der Neutronen durch

$$F_N(h) = \frac{A l E_0}{\tau_0 c (\gamma+1)} [(2a_N h + 2 \cdot 10^9)^{-(\gamma+1)} - (2E_{max})^{-(\gamma+1)}] \quad (6)$$

gegeben. Die Werte für a_p sind in Spalte 3 von Tabelle 2 angeführt, $a_N = 1 \cdot 10^8$ e-Volt pro m W. Ä. Die Neutrinos, die aus dem Zerfall unterhalb $2 \cdot 10^9$ e-Volt entstehen, gelangen nicht in größere Tiefen. Man erhält eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von Ehmert [9], Wilson [6] und Clay und Gemert [8], wenn $\gamma = 1,6$ und $\tau_0 = 0,5 \cdot 10^{-6}$ gesetzt wird *). Die so berechneten Intensitätswerte sind in Tabelle 2 angeführt. Wie ersichtlich, können sowohl die Neutronen wie die Neutrinos unterhalb 500 m W. Ä. den Intensitätsabfall mit der $(\gamma+1)$ -ten Potenz der Tiefe erklären.

Die Abhängigkeit des Exponenten (x) des Intensitätsverlaufes (letzte Spalte in Tabelle 2) von der Tiefe ist in Fig. 2 (für den Fall II., Neutronen und

*) Bekanntlich gelangt man aus den Ergebnissen von Ehmert, wie Euler und Heisenberg [7] gezeigt haben, zu $\gamma = 1,87$ und $\tau_0 = 2,7 \cdot 10^{-6}$ sec. Berücksichtigt man auch den logarithmischen Anstieg des Energieverlustes für größere Energien, so gelangt man zu kleineren γ - und τ_0 -Werten. Auch die Ergebnisse der Richtungsverteilung [9a] ergeben eine bessere Übereinstimmung mit der Theorie, wenn $\gamma = 1,6$ gesetzt wird.

Protonen) aufgezeichnet. Der berechnete Verlauf zeigt an zwei Stellen eine stärkere Abweichung von den experimentellen Ergebnissen: bei 550 m W. Ä. steigt der Exponent zu stark an. Dies findet seine Ursache darin, daß das angenommene Spektrum der Mesonen bei $2,5 \cdot 10^{11}$ e-Volt plötzlich abbricht, was in Wirklichkeit wohl nicht der Fall ist. Sodann ist die Intensität der Neutrinos (Fall I.) in kleinen Tiefen viel größer als die Mesonenintensität. Im Fall II., wo aus dem Zerfall Neutronen und Protonen entstehen, liegen die Verhältnisse etwas günstiger, da die Neutronenintensität gegen kleinere Energien wieder abnimmt und nirgend die Hälfte der Zahl der Mesonen übersteigt. Doch

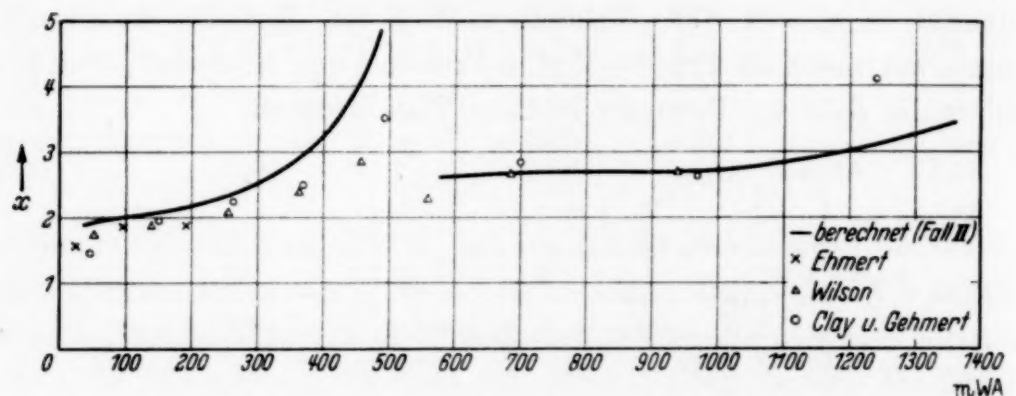


Fig. 2. Abhängigkeit des Exponenten des Intensitätsabfalles von der Tiefe.

ist auch diese Neutronenintensität zu hoch, um mit den experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung zu sein. Man müßte nämlich den in großen Tiefen beobachtbaren Wiederanstieg der Intensität bei größeren Bleidicken auch in kleineren Tiefen beobachten können. Eine bessere Annäherung an die experimentellen Befunde könnte die folgende Annahme ergeben: Der Intensitätsverlust der neutralen Teilchen wird durch Kerntreffer verursacht. Da die Energieabgabe aber bei den Kerndurchgängen ähnlich wie bei der Ionisation verläuft, wäre ein — wenn auch verhältnismäßig langsames — Ansteigen des Energieverlustes bei größer werdender Energie der stoßenden Teilchen zu erwarten. In größeren Tiefen ändert dies den Intensitätsverlauf nicht wesentlich, da die stärkere Abnahme der Neutronen- bzw. Neutrinozahl mit der Tiefe durch die größere Reichweite und Zahl der Sekundärteilchen kompensiert wird. Nach den experimentellen Ergebnissen liegt die Energie der Sekundärteilchen in großen Tiefen, in der Größenordnung der Ruheenergie des Mesons. In kleineren Tiefen, wo wegen der durchschnittlich kleineren Primärenergie, auch die Sekundärteilchen im Durchschnitt weniger Energie erhalten, wird ihre Reichweite wegen des Anstiegs des Ionisationsverlustes sehr stark abnehmen. So könnte in kleinen (< 50 m) Tiefen auch bei großer Neutrino- oder Neutronenzahl

ihre meßbare Intensität gegenüber der Mesonenintensität klein bleiben, da sie nun nicht mehr überall von einem ionisierenden Sekundärteilchen begleitet werden.

Die Elektronen, die bei dem Zerfall der Mesonen in der Erdschicht entstehen, erhalten durchschnittlich nur $4 \cdot 10^7$ e-Volt; dies reicht auch in einem schweren Material nicht zur Multiplikation aus. In Tiefen, in denen noch eine merkliche Mesonenintensität vorhanden ist, werden die Ionisationsschauer vorwiegen. Die mittlere Zahl der Elektronen, welche mit einem Meson der Energie E in Gleichgewicht sind, ist annähernd [7]:

$$0,03 \log \frac{E}{8E_j}. \quad (7)$$

Damit wird die Intensität der weichen Komponente in der Tiefe h

$$\begin{aligned} F_e(h) &= 0,03 \int_{ah}^{E_{max}} \frac{A \log \left(\frac{E}{8E_j} \right)}{E^{\gamma+1}} dE \\ &= \frac{0,03 A}{\gamma} \left[(ah)^{-\gamma} \left(\log \frac{ah}{8E_j} + \frac{1}{\gamma} \right) - E_{max}^{-\gamma} \left(\log \frac{E_{max}}{8E_j} + \frac{1}{\gamma} \right) \right]. \quad (8) \end{aligned}$$

Rechnen wir — um an die Messungen von Ehmert anschließen zu können — für Eisen mit $E_j = 3 \cdot 10^7$ e-Volt, so erhalten wir die in Tabelle 2, Spalte 5 angegebenen Intensitätswerte. Wie ersichtlich, ist die relative Intensität des weichen Anteils zur Mesonenintensität 10 bis 20 % in bester Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ehmert, der zwischen 10 und 250 m W. Ä. Tiefe den von 5 cm Pb absorbierten Anteil 10 bis 20 % fand. Die Schauerintensität fällt durchschnittlich mit einer um 0,4 kleineren Potenz der Tiefe als die Vertikalintensität, während Ehmert sowie Wilson diesen Unterschied 0,47 finden. Doch ist der Absolutwert des Exponenten auch hier wie bei der Vertikalintensität etwas zu hoch.

In größeren Tiefen, wo nur noch Sekundärmesonen mit kleiner Energie vorhanden sind, können auch die Ionisationsschauerteilchen vernachlässigt werden. Die hier beobachtbaren Schauer dürften aus — aus Kerntreffern stammenden — Sekundärmesonen bestehen. Für diese Annahme spricht auch der Umstand, daß nach den Versuchen von Wilson in 300 m W. Ä. Tiefe, die Schauerintensität zwischen 20 und 50 cm Pb anzusteigen scheint; ein Verhalten, das auf Grund der Interpretation des Wiederanstiegs der Vertikalintensität bei dickeren zwischengelegten Bleischichten auch zu erwarten ist.

Aus den Formeln (4) und (6) folgt weiterhin, daß die Zahl der neutralen Teilchen proportional mit der Wegstrecke l der Mesonen in der Luftschicht zunimmt. Erhöhen wir die Absorberdicke anstatt durch Senkung durch Neigung der Apparatur, so ist eine größere Intensität zu erwarten, als es der Schichtdicke der Mittellinie der Anordnung entsprechen würde. Tatsächlich scheint aus den Ergebnissen von Wilson [6] ein solches Verhalten zu folgen. Z. B.:

Schichtdicke in der Mittellinie	Neigung	Intensität	
		gemessen	auf Vertikaleinfall umgerechnet ($J \cdot \cos \vartheta$)
890 m W. Ä.	0°	0,000 24	
890 m W. Ä.	72°	0,000 49	0,000 15
925 m W. Ä.	0°	0,000 22	
925 m W. Ä.	45°	0,000 32	0,000 23

Dies ist gerade die umgekehrte Erscheinung, als in kleinen Tiefen beobachtet wird (Auger [10]). Während die Mesonenintensität auf der längeren Wegstrecke infolge größerer Zerfallswahrscheinlichkeit abnimmt, nimmt die Zahl der aus dem Zerfall entstehenden neutralen Teilchen großer Energie zu. Sollte sich dieser Befund bestätigen, so wäre es ein vorzüglicher Beweis dafür, daß die Teilchen in großer Tiefe aus dem Mesonenzerfall entstehen *).

Zusammenfassung. Die zu größeren Tiefen durchdringende Strahlung sowie die aus horizontaler Richtung einfallende Strahlung besteht größtenteils aus neutralen Teilchen, die fast immer von ionisierenden Sekundärteilchen begleitet sind. Die Reichweite der Sekundärteilchen beträgt in Blei ungefähr 20 cm Pb und in Mergel etwa 5 bis 10 cm Pb. Die neutralen durchdringenden Teilchen entstehen aus dem spontanen Zerfall der Mesonen und können keine Neutrettos sein. Ob sie Neutrinos oder Neutronen sind, kann vorläufig nicht entschieden werden.

Der berechnete Intensitätsverlauf ist von 20 bis 2500 m W. Ä. in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

*) Es ist möglich, daß auch der Widerspruch, der sich zwischen den Beobachtungen von Mayer-Leibnitz (11) und denen anderer Autoren zeigt (viele Mesonenenden bei Mayer — Leibnitz), darauf zurückzuführen ist, daß die Zusammensetzung der horizontalen Strahlung sehr stark von der der vertikalen Strahlung abweicht. Nach obigem sind die aus horizontaler Richtung kommenden Mesonen ausschließlich Sekundäre einer neutralen Strahlung; es ist also nicht auffallend, daß Mayer-Leibnitz, mit seiner horizontal gestellten Wilson-Kammer nur diese Sekundärmesonen beobachtend, viele weiche Mesonen fand; im Gegenteil zu anderen Beobachtern, die mit vertikalempfindlichen Wilson-Kammern relativ wenige weiche Sekundär-Mesonen beobachteten.

Die Ungarische Akademie der Wissenschaften, sowie die Széchenyi-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften haben durch großzügig gewährte Mittel die Ausführung der Messungen ermöglicht. Ich danke Herrn Prof. Dr. K. Tangl[†], dem Leiter des Instituts für Experimentalphysik für sein wohlwollendes Interesse, Herrn Oberbergbaurat Dr. S. Schmidt und Herrn Direktor K. Roth, sowie den Ingenieuren im Doroger Bergwerk der Salgótarján Kohlenbergwerk A. G. für die Ermöglichung und Hilfe bei der Ausführung der Messungen; dem Herrn O. Chatel, Direktor der Felten-Guillaume A. G., für Überlassung großer Bleimengen. Meiner Frau, Dr. M. Forró, danke ich für die Diskussion der Resultate.

Literaturverzeichnis.

- [1] J. Barnóthy u. M. Forró, Phys. Rev. **55**, 870, 1939. — [2] V. C. Wilson, ebenda **65**, 6, 1939. — [3] G. Bernardini u. D. Bocciarelli, Ricerca Scient. **1**, 1, 1935. — [4] J. Barnóthy u. M. Forró, ZS. f. Phys. **104**, 744, 1937. — [5] H. Yukawa, Proc. Phys. Math. Soc. Japan **19**, 712, 1937. — [5a] R. C. Majomdar u. D. S. Kothari, Nature **143**, 796, 1939. — [5b] H. Bhabha, Proc. Roy. Soc. London (A) **164**, 257, 1938. — [6] V. C. Wilson, Phys. Rev. **53**, 337, 1938. — [7] H. Euler u. W. Heisenberg, Erg. d. exakt. Naturwiss. **17**, 38, 1938. — [8] J. Clay u. A. Gemert, Physica **6**, 497, 1938. — [9] A. Ehmert, ZS. f. Phys. **106**, 751, 1937. — [9a] J. Barnóthy u. M. Forró, Nature **144**, 116, 1939. — [10] P. Auger, P. Ehrenfest, A. Freon u. A. Fournier, C. R. **204**, 257, 1937. — [11] H. Mayer-Leibnitz, ZS. f. Phys. **112**, 569, 1939.

Budapest, Inst. f. Exp. Physik der Universität, den 13. Dezember 1939.

Die Feinstruktur des Stark-Effekts an H_β .

Von W. Steubing und A. Keil.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1939.)

Eine Berechnung des Stark-Effekts an H_β unter Berücksichtigung der Feinstruktur wurde auf Grund der Diracschen Theorie nach der von Schlapp angegebenen Methode durchgeführt. Es ergeben sich dabei für Feldstärken im Bereich 10^4 bis 10^5 kV/cm Unsymmetrien im Aufspaltungsbild, die als Feinstruktur-Einfluß anzusprechen sind. Der experimentellen Feststellung der Art und Größe dieses Feinstruktur-Einflusses diene die vorliegende Arbeit.

Die geschichtliche Entwicklung.

Nach der Auffindung der Aufspaltung der Spektrallinien im elektrischen Feld durch J. Stark gelang es Schwarzschild und Epstein, diese Aufspaltung mit Hilfe der klassischen Quantentheorie aus dem Bohrschen Atommodell herzuleiten. Es ergab sich sowohl experimentell als auch theoretisch, daß für Wasserstoff die Linien in eine Folge von Komponenten aufspalten. Die Abstände dieser Komponenten voneinander sind Vielfache eines kleinsten Abstandes, der wieder der Feldstärke proportional ist. Eliminiert man diese, so erhält man den Aufspaltungsfaktor a des Stark-Effekts mit:

$$a = \frac{3 h F}{8 \pi^2 m_0 e c}.$$

Sein genauer Wert ergab sich nach anfänglichen Differenzen (Stark gab $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ an gegenüber $6,45 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ als theoretischem Wert) aus genauen Messungen von Steubing-Kassner¹⁾ bzw. von Sjögren²⁾ zu dem von der Theorie geforderten Wert.

Die weitere Behandlung des Problems ergab, daß für große Feldstärken ein Effekt zweiter Ordnung auftreten muß, der sich durch eine dem Quadrat der Feldstärke proportionale Verschiebung der Stark-Effekt-Komponenten bemerkbar macht. Darüber hinaus tritt für noch höhere Feldstärken ein Effekt dritter Ordnung usw. auf. Die aus der klassischen Theorie sich hierfür ergebenden Werte waren aber andere als die, welche die Wellenmechanik forderte. Die ausführlichen Untersuchungen von R. v. Traubenberg und Gebauer³⁾ entschieden die Fragestellung eindeutig für die Wellenmechanik.

Aus der Wellenmechanik entwickelte sich nun die Diracsche Theorie. Von ihr ausgehend mußte auch das Problem des Stark-Effekts noch einmal

¹⁾ W. Steubing u. L. Kassner, Phys. ZS. **34**, 289, 1933. — ²⁾ K. Sjögren, ZS. f. Phys. **77**, 290, 1932. — ³⁾ H. Rausch v. Traubenberg u. R. Gebauer, ebenda **54**, 307, 1929.

behandelt werden. Dies geschah durch Schlapp¹⁾, der sowohl den Einfluß eines schwachen elektrischen Feldes auf das Wasserstoffatom (Stark-Effekt der Feinstruktur) als auch den eines starken Feldes (Effekt erster Ordnung) behandelte. Für den letzteren Fall, der von uns erneut einer experimentellen Untersuchung unterzogen wurde, ergaben sich nun aus der Theorie geringe Unterschiede gegen die im allgemeinen als Effekt erster Ordnung bezeichnete Aufspaltung der Linien. Der experimentellen Feststellung der Art und Größe dieser Abweichung galt die vorliegende Arbeit. Da von Schlapp die Ergebnisse explizit nur für H_α angegeben wurden, wir aber mit unseren Hilfsmitteln nur die Wasserstofflinien von H_β an untersuchen konnten, mußte zuerst die Aufspaltung für H_β errechnet werden. Um diese Rechnung verständlich zu machen, sei vorerst in dem folgenden Kapitel die allgemeine Theorie, wie sie von Schlapp durchgeführt wurde, kurz erläutert.

Berechnung des Feinstruktur-Einflusses.

Darstellung der Theorie (nach Schlapp, l. c.). Schlapp setzt für die Wellenfunktionen des Elektrons bei dem Problem eines Elektrons in einem elektrischen Feld die von Dirac bzw. Darwin angegebenen Differentialgleichungen an. Nun ist von vornherein außer Zweifel, daß das äußere Feld kleiner als das Kernfeld ist, wenn man auf den Effekt zweiter Ordnung verzichtet. Man kann daher in diesen Gleichungen sofort eine Näherung ansetzen. Diese nun abgeänderten Gleichungen löst man durch folgende Ansätze für die Wellenfunktionen:

$$f = \sum_{k,u} a_{ku} \psi_{ku}; \quad g = \sum_{k,u} b_{ku} \psi_{ku}.$$

mit ψ_{ku} als Kombinationen von Kugelfunktionen. Dann ergeben sich ganz allgemein nach einigen Umrechnungen für die Koeffizienten a_{ku} und b_{ku} Bestimmungsgleichungen, die ein System von linearen homogenen Gleichungen darstellen. Ihr allgemeiner Typ ist folgender:

$$\begin{aligned} & -\frac{n-k+1}{2k-1} G a_{k-1,u} + (\bar{W} - W_1 - \beta u - \mu \delta) a_{ku} \\ & - \frac{(k+u+1)(k-u+1)(n+k+2)}{2k+3} G a_{k+1,u} - (k+u+1) \beta b_{k,u+1} = 0, \\ & -\frac{n-k+1}{2k-1} G b_{k-1,u} + (\bar{W} - W_1 + \beta u - \mu \delta) b_{ku} \\ & - \frac{(k+u+1)(k-u+1)(n+k+2)}{2k+3} G b_{k+1,u} - (k-u+1) \beta a_{k,u-1} = 0, \end{aligned}$$

¹⁾ R. Schlapp, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 313 ff., 1928.

mit den Abkürzungen:

$$1. \delta = \begin{cases} 0 & \text{für } k \neq 0, \\ 1 & \text{für } k = 0. \end{cases} \quad 2. W_1 = \mu \left(\frac{3}{4n+1} - \frac{1}{k+\frac{1}{2}} \right), \quad 3. \beta = \frac{\mu}{k(2k+1)(k+1)},$$

$$4. G = \frac{3(n+1)h^2 F}{8\pi^2 m e N}, \quad 5. \mu = \frac{8\pi^4 N^4 e^8 m}{c^2 h^4 (n+1)^3}.$$

Diese Gleichungen für die a_{ku} und b_{ku} sind aber nur lösbar, wenn die Determinante der bei den a_{ku} und b_{ku} stehenden Koeffizienten verschwindet. Diejenigen Werte von \bar{W} , für die diese Bedingung erfüllt ist, sind die Eigenwerte des Problems und damit die Werte für die Energieniveaus. Eine sehr erwünschte Erleichterung bei der Auswertung der Bedingung, daß die Determinante verschwindet, ist die Tatsache, daß das gesamte Gleichungssystem in zwei Systeme mit derselben Koeffizientendeterminante der a_{ku} und b_{ku} zerfällt. Diese verbleibende Determinante zerfällt nun weiter in eine Reihe einzelner Determinanten, die alle von geringerer Ordnung sind als die ursprüngliche. Zu einer Quantenzahl n gehören eigentlich $2 \cdot (n+1)^2$ Gleichungen, die sich, wie oben gesagt, auf $(n+1)^2$ reduzieren. Diese lassen sich nun in Gruppen ordnen, von denen die erste eine, die zweite drei und schließlich die $n+1$ -te $2n+1$ Gleichungen hat. Es ist, wie man leicht durch den Schluß von n auf $n+1$ beweisen kann:

$$\sum_0^n (2a+1) = (n+1)^2.$$

D. h.: Alle vorhandenen Gleichungen sind auf diese Weise eingeordnet.

Die durch das Nullsetzen der Determinanten entstehenden Gleichungen sind nun zu lösen, und die Lösungen sind, wie schon erwähnt, die Eigenwerte des Problems, d. h. die Werte der Energieniveaus. Läßt man bei dieser Rechnung die Feinstruktur außer Betracht, so erhält man die normale Aufspaltung der Niveaus im elektrischen Feld, wie sie schon von früheren Theorien geliefert wurde. Berücksichtigt man jedoch den Feinstruktureinfluß, so muß man eine Näherungslösung für die Werte der Energieniveaus ansetzen und erhält dann die wechselseitige Beziehung zwischen Stark-Effekt und Feinstruktur. Schlapp drückt dies so aus, daß man entweder den Stark-Effekt der Feinstrukturkomponenten oder die Feinstruktur der Stark-Effekt-Komponenten erhält, je nachdem die Aufspaltung der Energieniveaus durch die Feinstruktur größer oder kleiner als die durch das äußere Feld ist.

Uns interessiert nur der letztere Fall, da die Auflösung eines Gitters oder eines Spektrographen nicht einmal ausreicht, um die Feinstruktur

des Wasserstoffs zu untersuchen, also erst recht nicht den Einfluß des Stark-Effektes auf letztere nachzuweisen gestattet.

Durchführung der Theorie für H_β . Nun zu der Anwendung der Theorie auf die Balmer-Linien H_α und H_β des Wasserstoffs. Diese entsprechen in der Bohrschen Bezeichnung den Niveaus $n = 2$ als Grundniveaus und $n = 3$ bzw. 4 als Ausgangsniveaus. In der Schlappschen Bezeichnung sind dies die Niveaus $n = 1$ und $n = 2$ bzw. $n = 3$. Schlapp gibt nun für die Niveaus $n = 1$ und 2 die Aufspaltung an und bestimmt daraus die Aufspaltung der Linie H_α . Da wir nur die Linie H_β untersuchten, mußten wir noch die Aufspaltung des Brackett-Niveaus bestimmen. Die beiden nach Schlapp für dieses Niveau sich ergebenden Gruppen von linearen Gleichungen für die Koeffizienten a_{ku} und b_{ku} der Kugelfunktionen sind folgende, wobei noch als neue Variable:

$$\Omega = \bar{W} - \frac{3}{4} \frac{\mu}{n+1}$$

eingeführt ist:

$$\left\{ \left(\Omega + \frac{\mu}{4} \right) a_{33} = 0. \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\Omega + \frac{\mu}{3} \right) a_{22} - 5G a_{32} = 0, \\ -\frac{G}{5} a_{22} + \left(\Omega + \frac{11\mu}{42} \right) a_{32} - \frac{\mu}{14} b_{33} = 0, \\ -\frac{\mu}{84} a_{32} + \left(\Omega + \frac{27\mu}{84} \right) b_{33} = 0. \end{array} \right.$$

$$\left(\Omega + \frac{\mu}{2} \right) a_{11} - \frac{18}{5} G a_{21} = 0,$$

$$-\frac{2}{3} G a_{11} + \left(\Omega + \frac{11\mu}{30} \right) a_{21} - 8G a_{31} - \frac{2\mu}{15} b_{22} = 0,$$

$$-\frac{G}{5} a_{21} + \left(\Omega + \frac{23\mu}{84} \right) a_{31} - \frac{5\mu}{84} b_{32} = 0,$$

$$-\frac{\mu}{30} a_{21} + \left(\Omega + \frac{14\mu}{30} \right) b_{22} - 5G b_{32} = 0,$$

$$-\frac{2\mu}{84} a_{31} - \frac{G}{5} b_{22} + \left(\Omega + \frac{26\mu}{84} \right) b_{32} = 0.$$

$$\begin{array}{l}
 \left\{ \begin{array}{l}
 (\Omega + \mu) a_{00} - \frac{5}{3} G a_{10} \\
 - 3 G a_{00} + \left(\Omega + \frac{2\mu}{3} \right) a_{10} - \frac{24}{5} G a_{20} \\
 - \frac{2}{3} G a_{10} + \left(\Omega + \frac{2\mu}{5} \right) a_{20} - 9 G a_{30} \\
 - \frac{\mu}{6} a_{10} + \frac{G}{5} a_{20} + \left(\Omega + \frac{2\mu}{7} \right) a_{30} \\
 - \frac{2\mu}{6} b_{11} \\
 - \frac{\mu}{10} b_{21} \\
 - \frac{\mu}{21} b_{31} \\
 + \left(\Omega + \frac{5\mu}{6} \right) b_{11} - \frac{18}{5} G b_{21} \\
 - \frac{2}{3} G b_{11} + \left(\Omega + \frac{13\mu}{30} \right) b_{21} - 8 G b_{31} \\
 - \frac{3\mu}{84} a_{30} - \frac{G}{5} b_{21} + \left(\Omega + \frac{25\mu}{84} \right) b_{31} \\
 - \frac{\mu}{6} b_{10} \\
 - \frac{\mu}{15} b_{20} \\
 - \frac{3\mu}{84} b_{30} \\
 (\Omega + \mu) b_{00} - \frac{5}{3} G b_{10} \\
 - 3 G b_{00} + \left(\Omega + \frac{2\mu}{3} \right) b_{10} - \frac{24}{5} G b_{20} \\
 - \frac{2}{3} G b_{10} + \left(\Omega + \frac{2\mu}{5} \right) b_{20} - 9 G b_{30} \\
 - \frac{\mu}{21} a_{3-1} - \frac{G}{5} a_{2-1} + \left(\Omega + \frac{25\mu}{84} \right) a_{3-1} \\
 - \frac{\mu}{10} a_{2-1} + \frac{G}{5} b_{20} + \left(\Omega + \frac{2\mu}{7} \right) b_{30} - \frac{G}{5} b_{20} + \left(\Omega + \frac{2\mu}{7} \right) b_{30} \\
 \end{array} \right. \\
 \left\{ \begin{array}{l}
 \left(\Omega + \frac{5\mu}{6} \right) a_{1-1} - \frac{18}{5} G a_{2-1} \\
 - \frac{2}{3} G a_{1-1} + \left(\Omega + \frac{13\mu}{30} \right) a_{2-1} - 8 G a_{3-1} \\
 - \frac{G}{5} a_{2-1} + \left(\Omega + \frac{25\mu}{84} \right) a_{3-1} \\
 - \frac{\mu}{3} a_{1-1} \\
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

 $(\Omega +$

$$\begin{aligned}
& \left(\Omega + \frac{14\mu}{30} \right) a_{2-2} - 5G a_{3-2} - \frac{\mu}{30} b_{2-1} = 0, \\
& -\frac{G}{5} a_{2-2} + \left(\Omega + \frac{26\mu}{84} \right) a_{3-2} - \frac{2\mu}{84} b_{3-1} = 0, \\
& \quad + \left(\Omega + \frac{\mu}{2} \right) b_{1-1} - \frac{18}{5} G b_{2-1} = 0, \\
& -\frac{4\mu}{30} a_{2-2} - \frac{2}{3} G b_{1-1} + \left(\Omega + \frac{11\mu}{30} \right) b_{2-1} - 8G b_{3-1} = 0, \\
& \quad - \frac{5\mu}{84} a_{3-2} - \frac{G}{5} b_{2-1} + \left(\Omega + \frac{23\mu}{84} \right) b_{3-1} = 0. \\
& \left\{ \begin{aligned} & \left(\Omega + \frac{27\mu}{84} \right) a_{3-3} - \frac{\mu}{84} b_{3-2} = 0, \\ & \left(\Omega + \frac{\mu}{3} \right) b_{2-2} - 5G b_{3-2} = 0, \\ & -\frac{6\mu}{84} a_{3-3} - \frac{G}{5} b_{2-2} + \left(\Omega + \frac{22\mu}{84} \right) b_{3-2} = 0. \end{aligned} \right. \\
& \quad \left\{ \left(\Omega + \frac{\mu}{4} \right) b_{3-3} = 0.
\end{aligned}$$

Die Systeme von Determinanten, die verschwinden müssen, damit nichttriviale Lösungen a_{ku} und b_{ku} existieren, sind folgende:

$$1. \quad \Omega + \frac{\mu}{4} = 0,$$

$$2. \quad \begin{vmatrix} \left(\Omega + \frac{\mu}{3} \right) & -5G & 0 \\ -\frac{G}{5} & \left(\Omega + \frac{22\mu}{84} \right) & -\frac{6\mu}{84} \\ 0 & -\frac{\mu}{84} & \left(\Omega + \frac{27\mu}{84} \right) \end{vmatrix} = 0,$$

$$3. \quad \begin{vmatrix} \left(\Omega + \frac{\mu}{2} \right) & -\frac{18}{5}G & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{2}{3}G & \left(\Omega + \frac{11\mu}{30} \right) & -8G & -\frac{2\mu}{15} & 0 \\ 0 & -\frac{G}{5} & \left(\Omega + \frac{23\mu}{84} \right) & 0 & -\frac{5\mu}{84} \\ 0 & -\frac{\mu}{30} & 0 & \left(\Omega + \frac{7\mu}{15} \right) & -5G \\ 0 & 0 & -\frac{2\mu}{84} & -\frac{G}{5} & \left(\Omega + \frac{13\mu}{42} \right) \end{vmatrix} = 0.$$

$$\begin{array}{ccccccc}
 (\Omega + \mu) & -\frac{5}{3}G & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 -3G & (\Omega + \frac{2\mu}{3}) & -\frac{24}{5}G & 0 & -\frac{2\mu}{6} & 0 & 0 \\
 0 & -\frac{2}{3}G & (\Omega + \frac{2\mu}{5}) & -9G & 0 & -\frac{\mu}{10} & 0 \\
 0 & 0 & -\frac{G}{5} & (\Omega + \frac{2\mu}{7}) & 0 & 0 & -\frac{\mu}{21} \\
 0 & -\frac{\mu}{6} & 0 & 0 & (\Omega + \frac{5\mu}{6}) & -\frac{18}{5}G & 0 \\
 0 & 0 & -\frac{\mu}{15} & 0 & -\frac{2}{3}G & (\Omega + \frac{13\mu}{30}) & -8G \\
 0 & 0 & 0 & -\frac{\mu}{28} & 0 & -\frac{G}{5} & (\Omega + \frac{25\mu}{84})
 \end{array} = 0.$$

Dieses sind die Bestimmungsgleichungen für die Ω . Die Lösungen sind jetzt zu bestimmen. Wir begnügen uns mit einer Näherungslösung und das Verfahren zu ihrer Feststellung ist folgendes:

Man setzt voraus, daß der Feinstruktureinfluß klein ist gegen die durch das elektrische Feld erzeugte Aufspaltung der Energieniveaus, denn nur dieser Fall interessiert uns. Dieser Feinstruktureinfluß wird in den obigen Gleichungen durch das Glied μ beschrieben. Dann entwickelt man die Determinante und vernachlässigt Glieder mit μ^2 . Die Gleichungen für die Werte von Ω (diese sind, wie die Definitionsgleichung zeigt, bis auf einen Summanden die Eigenwerte) sind für das Grundniveau der Balmer-Serie ($n = 1$) von den Ordnungen 1 und 3, für das Ausgangsniveau von H_α ($n = 2$) von den Ordnungen 1, 3 und 5 und für das Ausgangsniveau von H_β ($n = 3$) von den Ordnungen 1, 3, 5 und 7.

Nun setzt man für die Lösungen Ω Näherungslösungen derart an, daß man zuerst die Determinante unter Vernachlässigung von μ löst. Dann erhält man die schon von Schwarzschild und Epstein hergeleitete Aufspaltung der Terme in Niveaus, deren Abstand Vielfache σ' eines kleinsten G sind, d. h. mit anderen Worten: den Effekt erster Ordnung. Mit diesen Werten $\sigma'G$ setzt man nun an:

$$\Omega = \sigma'G + \tau'\mu$$

und bestimmt wieder unter Vernachlässigung höherer Glieder von μ die Faktoren τ' . Die so gefundenen Werte sind in der Tabelle 1 zusammengestellt und schon nach Quantenzahlen geordnet.

Tabelle 1. Aufspaltung des Brackett-Niveaus.

Quanten-Zahlen			Lösungen Ω	Energiewerte $\bar{W} = \Omega + 3\mu : 16$
$2m$	$2j$	k		
7	7	3	$-140\mu : 420$	$-7\beta : 384$
5	7	3	$G - 125\mu : 420$	$4\alpha - 37\beta : 2\,688$
	5	3	$-135\mu : 420$	$-45\beta : 2\,688$
	5	2	$-G - 125\mu : 420$	$-4\alpha - 37\beta : 2\,688$
3	7	3	$2G - 163\mu : 420$	$8\alpha - 337\beta : 13\,440$
	5	3	$G - 163\mu : 420$	$4\alpha - 337\beta : 13\,440$
	5	2	$-153\mu : 420$	$-297\beta : 13\,440$
	3	2	$-G - 163\mu : 420$	$-4\alpha - 337\beta : 13\,440$
	3	1	$-2G - 163\mu : 420$	$-8\alpha - 337\beta : 13\,440$
1	7	3	$3G - 279\mu : 420$	$12\alpha - 801\beta : 13\,440$
	5	3	$2G - 221\mu : 420$	$8\alpha - 569\beta : 13\,440$
	5	2	$G - 215\mu : 420$	$4\alpha - 545\beta : 13\,440$
	3	2	$-215\mu : 420$	$-545\beta : 13\,440$
	3	1	$-G - 215\mu : 420$	$-4\alpha - 545\beta : 13\,440$
	1	1	$-2G - 221\mu : 420$	$-8\alpha - 569\beta : 13\,440$
	1	0	$-3G - 279\mu : 420$	$-12\alpha - 801\beta : 13\,440$
-1	7	3	$3G - 279\mu : 420$	wie oben
	5	3	$2G - 221\mu : 420$	
	5	2	$G - 215\mu : 420$	
	3	2	$-215\mu : 420$	
	3	1	$-G - 215\mu : 420$	
	1	1	$-2G - 221\mu : 420$	
	1	0	$-3G - 279\mu : 420$	
-3	7	3	$2G - 163\mu : 420$	
	5	3	$G - 163\mu : 420$	
	5	2	$-153\mu : 420$	
	3	2	$-G - 163\mu : 420$	
	3	1	$-2G - 163\mu : 420$	
-5	7	3	$G - 125\mu : 420$	
	5	3	$-135\mu : 420$	
	5	2	$-G - 125\mu : 420$	
-7	7	3	$-140\mu : 420$	

Das Ergebnis für H_β . Die einzelnen Komponenten, in die eine Balmerlinie somit im elektrischen Feld aufspaltet, ergeben sich aus den Energieniveaus, wenn man die jetzt geltenden Auswahlregeln heranzieht. Für den uns interessierenden Fall der Feinstruktur der Stark-Effekt-Komponenten lauten sie einmal $\Delta m = \pm 1, 0$. Gleichzeitig müssen bei einem Übergang $n' j' m' k'$ nach $n j m k$ die vier Differenzen $k' - k$, $j' - j$, $m' - m$ und $|m'| - |m|$ entweder alle ungerade oder alle gerade sein oder je zwei gerade und je zwei ungerade. Die Polarisation der Komponenten zum elektrischen Feld ist bei einem Übergang $\Delta m = 0$ parallel und bei einem Übergang $\Delta m = \pm 1$ senkrecht. Ferner haben zwei zu derselben Stark-Effekt-Komponente gehörende Feinstrukturkomponenten (s. u.) dann gleiche

Intensität, wenn bei dem Übergang, durch den eine Komponente entsteht, m' nach m sprang, während bei der anderen $m' - 1$ nach $m - 1$ geht.

Mit diesen Auswahlregeln erhalten wir ein Aufspaltungsbild für die Linie H_β , wie es in der Tabelle 2 wiedergegeben ist. Dort ist wieder nur die erste Hälfte der Komponenten eingetragen. Die zweite ist analog zu bilden, indem man σ' , das in Tabelle 2 negativ ist, durch entsprechende positive Werte ersetzt und τ' dabei beibehält. In dieser Tabelle, an der die allgemeinen Schlappischen Ergebnisse erörtert werden sollen, stellen die in der ersten Spalte angegebenen drei Zahlen die zu den Ausgangsniveaus und die in der zweiten Spalte stehenden drei Zahlen die zu den Endniveaus gehörenden drei Quantenzahlen dar. Die Spalten für σ' und τ' beschreiben die Lage der Komponenten des Aufspaltungsbildes gerechnet von der Komponente, die dem Übergang $j = 5/2$ nach $j = 3/2$ in der nicht aufgespaltenen Komponente $\sigma' = 0$ entspricht. Es ist dann die Aufspaltung:

$$\Delta\tilde{\nu} = \sigma' aF + \tau' b$$

mit:

$$a = \frac{3h}{8mec\pi^2}$$

als Aufspaltungsfaktor und

$$b = \frac{\pi^4 m e^8}{c^3 h^5}$$

als Feinstrukturfaktor ($= 0,73 \text{ cm}^{-1}$).

Tabelle 2. Aufspaltung von H_β (nur — Komponenten).

$2m$	$2j$	k	$2m$	$2j$	k	σ'	$\tau' \cdot 1680$	Polarisation	Intensität
1	1	0	1	3	1	— 14	+ 497	π	
1	1	0	3	3	1	— 12	— 63	σ	> ungleich
1	1	0	— 1	1	1		+ 497	σ	
3	3	1	1	3	1	— 10	+ 555	σ	> gleich
1	1	1	— 1	3	1		+ 526	σ	
1	1	0	1	1	0		+ 497	π	
3	3	1	3	3	1	— 8	— 5	π	> gleich
1	1	1	1	1	1		+ 526	π	
1	3	1	1	3	1	— 6	+ 529	π	> gleich
3	3	1	1	1	0		+ 555	σ	
1	1	1	— 1	1	0		+ 526	σ	
5	5	2	3	3	1	— 4	+ 14	σ	
3	3	2	1	1	1		+ 555	σ	
1	3	1	3	3	1		— 31	σ	
1	3	1	— 1	1	1		+ 529	σ	
3	5	2	1	3	1	— 2	+ 560	σ	> gleich
1	3	2	— 1	3	1		+ 529	σ	
1	3	1	1	1	0		+ 529	π	
3	5	2	3	3	1	0	0	π	
1	3	2	1	1	1		+ 529	π	

Betrachten wir vorläufig nur das erste Glied. σ' kann positiv und negativ sein, so daß also dieses Glied den Stark-Effekt erster Ordnung beschreibt. Der Aufspaltungsfaktor ist dabei derselbe wie in den bisherigen Theorien. Neu tritt hier das Glied $\tau'b$ hinzu, das den Einfluß der Feinstruktur darstellt. Darin ist τ' gleich für die $+$ - und die $-$ -Komponenten (d. h. für die rot- bzw. die violettverschobenen Komponenten). Da nun τ' für entsprechende Komponenten ($+$ und $-$) dasselbe Vorzeichen hat, so wird also die Rotverschiebung der $-$ -Komponenten um soviel verkleinert (vergrößert), wie die Violettverschiebung der entsprechenden $+$ -Komponenten vergrößert (verkleinert) wird; d. h.: *Das Aufspaltungsbild liegt unsymmetrisch zur Ruhelinie*. Der Feinstruktureinfluß bedingt also eine Unsymmetrie des Aufspaltungsbildes gegen die Ruhelinie, und zwar eine Verschiebung, die nichts mit dem Effekt zweiter Ordnung zu tun hat. Letzterer ist durch ein Feld, das stark gegen das Kernfeld ist, bedingt und verschwindet bei den Feldstärken, die wir verwendeten und für die die Schlappschen Rechnungen gelten, gegenüber dem Feinstruktureinfluß.

Die Tabelle zeigt, daß die bisher als Stark-Effekt-Komponenten bezeichneten und durch $\sigma' = 2, 4$, usw. beschriebenen Linien eine Feinstruktur zeigen. Diese verschiedenen Feinstrukturkomponenten einer Stark-Effekt-Komponente $\sigma' \cdot a \cdot F$ sind nun mit einem Gitter oder Spektrographen nicht zu trennen, sondern sie überlagern sich zu *einer* Komponente, deren Schwerpunkt sich aus der Intensität und Lage der Feinstrukturkomponenten bestimmt. Dazu muß also der Polarisationszustand und die Intensität der einzelnen Feinstrukturkomponenten bekannt sein. Eine besondere numerische Berechnung der Intensitäten wurde von uns nicht durchgeführt, da wir nur mit der Parallelfeldanordnung arbeiteten und bei dieser bekanntlich mit der Theorie vergleichbare Ergebnisse bezüglich der Intensitäten nicht zu erwarten sind ¹⁾.

Die Schwerpunkte der einzelnen Stark-Effekt-Komponenten lassen sich aber schon aus folgenden Überlegungen gewinnen: Nach der Theorie von Schlapp haben je zwei Feinstrukturkomponenten einer Stark-Effekt-Komponente, die den Übergängen m' nach m und $m' - 1$ nach $m - 1$ ihre Entstehung verdanken, gleiche Intensität. Schwierigkeit bereiten nur die Komponenten 4 und 12, denn die vier Feinstrukturkomponenten, aus denen sich Komponente 4 zusammensetzt, haben nicht gleiche Intensität und die zwei Komponenten von 12 auch nicht. Komponente 12, die sowieso sehr schwach ist, lassen wir bei unseren Messungen außer Betracht und bei Komponente 4 wollen wir annehmen, daß alle vier Feinstrukturkomponenten fast gleiche Intensität haben.

¹⁾ H. Mark u. R. Wierl, ZS. f. Phys. **53**, 526; **55**, 156; **57**, 494, 1929.

Man erkennt schon an der vorigen Tabelle, daß das Aufspaltungsbild von H_β (und analog ist es für alle Glieder der Balmer-Serie) nicht nur unsymmetrisch, d. h.: gegen die Ruhelinie verschoben ist, sondern daß auch die Verschiebung der einzelnen Komponenten verschieden groß ist. Letzteres wird noch deutlicher, wenn wir uns einmal nur das mit einem Glasspektrographen wirklich beobachtbare Aufspaltungsbild vor Augen halten und dann nur die Verschiebung der Stark-Effekt-Komponenten gegen die vom linearen Effekt geforderte Lage betrachten. Dies ist in der folgenden Tabelle 3 beschrieben, in der die Abstände in Vielfachen von $\beta = 0,73 \text{ cm}^{-1}$ angegeben sind. So wie der Einfluß der Feinstruktur auf den Stark-Effekt in dieser Tabelle 3 beschrieben ist, muß er einer experi-

Tabelle 3. Verschiebung der beobachtbaren Komponenten gegen die symmetrische Lage.

Komponenten Nr.	2	4	6	8	10
Verschiebung π	0,315	—	0,315	0,155	0,296
Verschiebung σ	0,324	0,159	0,322	—	0,322

mentellen Kontrolle zu unterwerfen sein, da wir doch (s. o.) die einzelnen Feinstrukturkomponenten einer Stark-Effekt-Komponente nicht trennen, sondern nur den gemeinsamen Schwerpunkt beobachten können. Der Feststellung dieser verschieden starken Verschiebung der einzelnen Komponenten des Aufspaltungsbildes von H_β diene unsere Arbeit.

Die bisherige Behandlung genügt, wenn wir uns nur für die Unterschiede in der verschieden großen Verschiebung der einzelnen Stark-Effekt-Komponenten interessieren. Wir können aber noch einen Schritt weitergehen, wenn wir nach jeder Aufnahme des Feldleuchtens noch die feldfreie Linie durch gesonderte Nachbelichtung mit aufnehmen. Wir können dann noch nach der absoluten Größe der durch die Feinstruktur verursachten Verschiebung fragen. Um den von der Theorie dafür verlangten Wert festzustellen, müssen wir folgendes beachten:

Man erhält bei Bestimmung der einzelnen Stark-Effekt-Komponenten durch Subtraktion der Energiewerte von Anfangs- und Endniveau stets nach Division durch hc eine Wellenzahl für die Komponente, die folgende Form hat:

$$\tilde{\nu} = \alpha R \pm \sigma' a F + \tau' b.$$

Dabei ist αR die aus der Balmer-Formel sich ergebende Wellenzahl, während $\pm \sigma' a F$ die durch das elektrische Feld und $\tau' b$ die durch die Feinstruktur

der Niveaus verursachte Veränderung dieser Wellenzahl ist. Nun ist für die feldfreie Linie H_β der Übergang $j = 5/2$ nach $j = 3/2$ der intensivste und wird meist als Nullage der Ruhelinie H_β angesehen. Bekanntlich besteht H_β aus fünf Komponenten, und wenn wir die genaue Wellenzahl des Schwerpunkts dieser Komponenten erhalten wollen, so müssen wir für den feldfreien Fall aus der Theorie die Wellenzahlen der einzelnen Feinstrukturkomponenten bestimmen. Dies könnte so geschehen, daß man die Determinanten für den Fall $n = 1$ und $n = 3$ unter der Voraussetzung $F = 0$ auflöst und aus den Lösungen Ω die Energiewerte \bar{W} bestimmt. Einfacher ist es, die von Schlapp angegebene allgemeine Eigenschaft der Determinanten zu benutzen, so daß für den feldfreien Fall diese sich wie folgt schreiben lassen:

$$\left(\Omega + \frac{\mu}{m - \frac{1}{2}}\right)^2 \cdot \left(\Omega + \frac{\mu}{m + \frac{1}{2}}\right)^2 \cdots \left(\Omega + \frac{\mu}{n}\right)^2 \left(\Omega + \frac{\mu}{n+1}\right) = 0.$$

Unter Benutzung der Abkürzungen für μ bzw. β , \bar{W} und Ω ergeben sich für $n = 1$ bzw. für $n = 3$ folgende Energiewerte:

$$\begin{aligned} n = 1: \quad \bar{W}_1 &= -\frac{\beta}{8} \quad (j = 3/2), \quad \bar{W}_{2,3} = -\frac{5\beta}{8} \quad (j = 1/2), \\ n = 3: \quad \begin{cases} \bar{W}_1 &= -\frac{\beta}{128} \quad (j = 7/2), & \bar{W}_{2,3} &= -\frac{7\beta}{384} \quad (j = 5/2), \\ \bar{W}_{4,5} &= -\frac{5\beta}{128} \quad (j = 3/2), & \bar{W}_{6,7} &= -\frac{13\beta}{128} \quad (j = 1/2). \end{cases} \end{aligned}$$

Man erkennt übrigens sofort an der oben angegebenen umgeformten Determinante, daß das Niveau mit der höchsten inneren Quantenzahl einfach ist, während die anderen alle Dubletts sind. Aus den erhaltenen Energiewerten bestimmen sich nun die Wellenzahlen der einzelnen Feinstrukturkomponenten so, wie es Tabelle 4 zeigt. In ihr sind nur die aus der Fein-

Tabelle 4. Feinstruktur der feldfreien Linie H_β .

j für		T'	Intensität
Ausgangs-Niveau	End-Niveau		
$5/2$	$3/2$	$-7:384 + 1:8 = 41:384$	9216
$3/2$	$3/2$	$-5:128 + 1:8 = 11:728$	1024
$3/2$	$1/2$	$-5:128 + 5:8 = 75:128$	7253
$1/2$	$3/2$	$-13:128 + 1:8 = 3:128$	200
$1/2$	$1/2$	$-13:128 + 5:8 = 67:128$	1166

struktur sich ergebenden Differenzen eingetragen. Außer den einzelnen Übergängen sind noch die Intensitäten der einzelnen Komponenten angegeben.

Versieht man nun die einzelnen Feinstrukturkomponenten entsprechend ihren Intensitäten mit Gewichten, so ergibt sich als Wellenzahl für H_β :

$$\tilde{\nu} = n \cdot R + 0,315 \cdot \beta.$$

Da nun der Übergang $j = 5/2$ nach $j = 3/2$ der intensivste ist, so wird er gewöhnlich mit Null bezeichnet und wir haben uns in Tabelle 2 im Anschluß an Schlapp auch an diese Bezeichnung gehalten. Da uns aber die Lage der Komponenten zur Ruhelinie interessiert, so müssen wir die genaue Lage dieser Komponente im Aufspaltungsbild berücksichtigen. Der zu ihr gehörende Faktor τ ist entsprechend den Übergängen, wie sie in Tabelle 2 angegeben sind, der folgende:

$$- 297 \cdot \beta : 1680 \cdot 8 + 1/8 \beta = 1383 \cdot \beta : 1680 \cdot 8 = 0,1029 \cdot \beta.$$

Da dieser Übergang mit Null angesetzt war, so ist der gefundene Wert ebenfalls in Rechnung zu ziehen. Es muß also schließlich an den Werten der Tabelle 3 eine Korrektur angebracht werden von der Größe:

$$- 0,315 \cdot \beta + 0,103 \cdot \beta = - 0,212 \cdot \beta.$$

Mit dieser Korrektur ergeben sich dann die von der feldfreien Linie aus gerechneten Violettverschiebungen der Stark-Effekt-Komponenten gegen die vom Effekt erster Ordnung geforderte Lage so, wie es die folgende Tabelle 5 in Vielfachen von $\beta = 0,73 \text{ cm}^{-1}$ angibt.

Tabelle 5. Violettverschiebung der Komponenten gegen die symmetrische Lage, in Vielfachen von $\beta = 0,73 \text{ cm}^{-1}$.

Komponentennummer:	2	4	6	8	10
Verschiebung bei π . . .	+ 0,103	—	+ 0,103	— 0,057	+ 0,084
Verschiebung bei σ . . .	+ 0,112	— 0,053	+ 0,110	—	+ 0,110

Trennt man die π - und σ -Komponenten nicht und rechnet man ferner auf Wellenzahlen und auf Rotverschiebung um, so ergeben sich für die Unterschiede in der Rotverschiebung der angegebenen Komponenten folgende Werte:

Tabelle 6. Unterschiede in der Rotverschiebung der einzelnen Komponenten.

$4/6$	$6/8$	$8/10$
+ 0,117	— 0,120	+ 0,104 cm^{-1}

Experimentelle Untersuchungen.

Bisherige Untersuchungen und Allgemeines zur Fragestellung. An bisherigen Arbeiten über den Einfluß der Feinstruktur auf den Stark-Effekt sind nur zwei Arbeiten zu erwähnen [Mc Rae¹⁾, Foster und Snell²⁾]. Ersterer untersucht nur H_{α} und findet, daß die von der Theorie geforderte Richtung der Verschiebung der einzelnen Stark-Effekt-Komponenten wirklich zutrifft, während der gefundene numerische Wert für diese Verschiebung größer ist als der theoretische. Foster und Snell untersuchten H_{α} , H_{β} und H_{γ} und fanden dasselbe Resultat, wie Mc Rae es für H_{α} feststellte, nur daß ihre Meßergebnisse nicht beweiskräftig sind, da sie nach den Angaben der Verfasser auf *einer* Aufnahme beruhen. Außerdem geben sie nur die Differenzen zwischen den Verschiebungen der einzelnen Komponenten an und nicht die wirkliche Größe dieser Verschiebung. Daher erscheint eine genaue Untersuchung des Vorzeichens und der Größe der einzelnen Verschiebungen angebracht. Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß die von uns gefundenen Werte für den Feinstruktureinfluß nicht mit den in der Arbeit von Foster und Snell enthaltenen übereinstimmen. Da diese beiden Autoren die von der Theorie verlangten Werte ohne jede Ableitung angeben, können wir zu dem Unterschied nicht Stellung nehmen.

Zu allen Untersuchungen über die Feinstruktur des Stark-Effekts ist noch folgendes zu bemerken: Wie die Tabelle 5 zeigt, liegt der Einfluß der Feinstruktur, d. h.: die Verschiebung der Komponenten von der durch den Effekt erster Ordnung geforderten Lage in der Größenordnung $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Erste Voraussetzung zur Messung eines so kleinen Effekts ist daher ein Spektrograph mit möglichst hoher Dispersion. Trotzdem diese bei unserem Spektrographen für H_{β} den enormen Wert von $3,436 \text{ Å/mm}$ hatte, war der auf der Aufnahme festzustellende Effekt nur in einer Größenordnung von $0,007 \text{ mm}$ zu erwarten. Um überhaupt eine so genaue Ausmessung der Aufnahmen durchführen zu können, benutzten wir ein Leitz-Meßmikroskop. Es gelang bei einiger Übung, bei scharfen Linien eine Meßgenauigkeit von $\pm 0,003 \text{ mm}$ für die einzelne Messung zu erzielen. Um den Einfluß des Meßfehlers, der bei den im allgemeinen verhältnismäßig breiten Stark-Effekt-Komponenten noch etwas größer ist, herabzusetzen, wurde jede Aufnahme zehnfach vermessen und über die gemessenen Werte das Mittel gebildet. Der Fehler, der dem Meßergebnis dann noch anhaftet, ist somit mindestens etwa $\pm 0,001 \text{ mm}$. Da bei der Bestimmung der Unter-

¹⁾ Mc Rae, Proc. Roy. Soc. London (A) **132**, 257 ff., 1931. — ²⁾ J. S. Foster u. H. Snell, ebenda **162**, 349 ff., 1937.

schiede der Verschiebungen, die wir später mit den theoretischen Werten vergleichen müssen, die Differenzen zwischen zwei Messungen eingehen, so kann der Fehler sich dabei verdoppeln und somit mindestens eine Größe von $\pm 2 \mu$ haben. Die Streuung der Ergebnisse kann daher schon *allein auf Grund des Meßfehlers mindestens $\pm 30\%$ betragen.*

Dieser Schwierigkeit waren wir uns von Anfang an bewußt. Wir haben aber die Untersuchungen aufgenommen, denn einmal besitzen wir in dem weiter unten beschriebenen Spektrographen ein Hilfsmittel, wie es nur den wenigsten Instituten zur Verfügung steht, und außerdem ist durch Mittelbildung über die Ergebnisse mehrerer Aufnahmen ein Wert zu erwarten, der eine geringere Abweichung von dem wahren Wert haben wird, als nach der Fehlerrechnung zu erwarten ist.

Voruntersuchungen auf Grund früherer Arbeiten. Als Voruntersuchung zur Feststellung des Feinstruktureffekts gingen wir zuerst an die Ausmessung einiger früherer Aufnahmen, die damals zu Präzisionsmessungen des Aufspaltungsfaktors an Wasserstoff von Steubing-Kassner (l. c.) durchgeführt wurden. Es ergab sich damals, daß sich der Aufspaltung des Stark-Effekts eine Rot- bzw. Violettverschiebung des gesamten Aufspaltungsbildes überlagern kann. Steubing-Kassner erwähnten, daß die Verschiebung nicht in einfacher Abhängigkeit von der Feldstärke steht und daß sie für die einzelnen Stark-Effekt-Komponenten einer Linie verschieden groß ist. Daher wurde damals nicht der Abstand der einzelnen Komponenten von der Ruhelinie als Aufspaltung $\Delta \tilde{\nu}$ gemessen, sondern der Abstand zweier entsprechender \pm -Komponenten, der durch 2 dividiert wurde. Auf diese Weise wurde damals die sich der Aufspaltung überlagernde Verschiebung der Aufspaltung eliminiert. Dieses Verfahren ist aber auch nach den vorangehenden Berechnungen das einzig mögliche, wenn man den Aufspaltungsfaktor bestimmen will. Die Aufspaltung der einzelnen Wasserstofflinien ist doch (s. o.):

$$\Delta \tilde{\nu} = \pm \sigma' a F + \tau' b,$$

wobei das letzte Glied den Einfluß der Feinstruktur auf den Stark-Effekt beschreibt. Nun ist der Faktor τ' nur abhängig von $|\sigma'|$, d. h.: entsprechende \pm -Komponenten sind gleich weit und in demselben Sinne verschoben. Wenn man also diesen Einfluß der Feinstruktur auf den Stark-Effekt ausschalten will, muß man den Abstand entsprechender Komponenten messen, der nach der Theorie:

$$\Delta \tilde{\nu}_{rot} + \Delta \tilde{\nu}_{viol} = 2 \sigma' a F$$

beträgt, worin nur noch der Aufspaltungsfaktor enthalten ist. Die Zweck-

mäßigkeit der von Steubing-Kassner angewandten Methode der Auswertung der Aufnahmen zur Bestimmung des Aufspaltungsfaktors erfährt also auch von diesem Standpunkt aus ihre Bestätigung.

An Hand der Aufnahmen von Steubing-Kassner läßt sich nun der Nachweis führen, daß die *verschieden starke* Verschiebung der Stark-Effekt-Komponenten wirklich auf den Feinstruktureinfluß zurückzuführen ist. Dazu wurden die damaligen Aufnahmen nochmals je zehnmal mit dem oben erwähnten Leitz-Meßmikroskop ausgemessen und daraus der Abstand der einzelnen Aufspaltungskomponenten von der Ruhelinie (Wasserstoff-Vergleichsspektrum) bestimmt. Aus diesen Abständen konnten wir dann leicht die Verschiebungen der einzelnen Komponenten berechnen. Dabei ist aber zu beachten, daß neben der Feinstrukturverschiebung noch die von Steubing und Jäckel beschriebene überlagerte Verschiebung, die durch die Versuchsanordnung bedingt ist, eintreten kann. Bei der Frage nach dem ersten Effekt muß also der zweite ausgeschaltet werden. Dies geschieht, indem man nicht den Absolutbetrag der Verschiebung betrachtet, sondern nur die Differenzen der einzelnen Verschiebungen. Die gefundenen Werte sind in der folgenden Tabelle den theoretisch zu erwartenden Werten gegenübergestellt.

Tabelle 7. Feinstruktureinfluß an den Aufnahmen von Steubing-Kassner.

Differenzen der Rot-Verschiebung bei den Komponenten			
	$4/6$	$6/8$	$8/10$
Aufnahme Nr. 127	+ 0,196	0,000	?
„ 121	+ 0,277	− 0,196	+ 0,344
„ 105	+ 0,196	− 0,320	− 0,025
„ 128	+ 0,277	− 0,246	− 0,073
„ 103	+ 0,069	0,000	+ 0,025
„ 104	+ 0,098	− 0,295	+ 0,263
Experimentell ermittelte Werte . .	+ 0,184	− 0,175	+ 0,108
Theoretisch verlangte Werte . . .	+ 0,117	− 0,120	+ 0,104

Die ermittelten Werte stimmen dem Vorzeichen nach mit den theoretischen überein und die Abweichungen in der numerischen Größe sind dadurch zu erklären, daß das benutzte Gitter bei H_{β} nur eine Dispersion von $5,78 \text{ \AA/mm}$ besaß.

Es war gerade hier für die Frage nach dem Feinstruktureinfluß von Vorteil, daß bei allen Aufnahmen, die der oben zitierten Arbeit zugrunde liegen, keine Trennung der π - und σ -Komponenten durch Zwischenschaltung eines Wollastons vorgenommen wurde. Der störende Einfluß einer Trennung

der beiden Komponentenarten wird am Ende der Arbeit bei der Diskussion der überlagerten Rotverschiebung erklärt werden.

Das Entladungsrohr und die Versuchsbedingungen. Es galt zuerst zu entscheiden, welche Methode für die Untersuchung anzuwenden sei. Die Lo Surdo-Methode schied von vornherein aus, da sie wegen des inhomogenen Feldes im anomalen Kathodenfall keine Aufspaltung der Linien in parallele Komponenten liefert und somit eine *genaue* Ausmessung der Abstände der einzelnen Komponenten erschwert wird. So bleibt noch die Wahl zwischen der Starkschen Methode und der von Steubing-Schaeder. Letztere eignet sich für unsere Untersuchungen auch nicht, da bei ihr das Viellinienspektrum zu stark angeregt wird. Dadurch tritt eine Störung

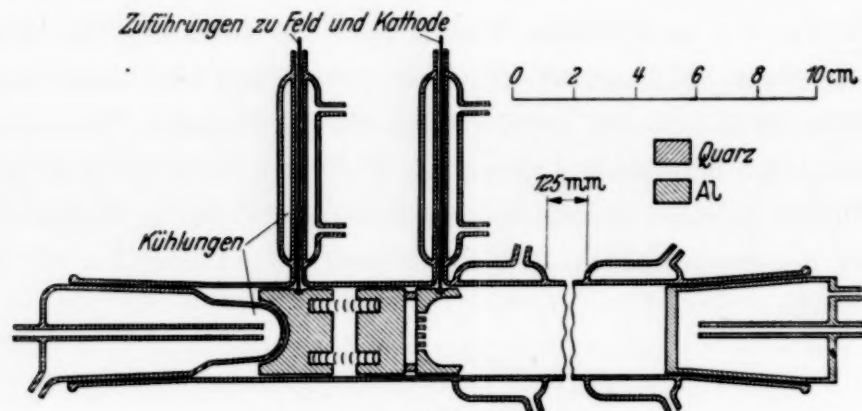


Fig. 1. Das Kanalstrahlrohr.

des Aufspaltungsbildes ein. Es bleibt also nur die Starksche Methode, wobei wir uns der Parallelfeldanordnung bedienen. Für die Aufnahmen benutzten wir das bereits in einer vorigen Arbeit ¹⁾ beschriebene Entladungsrohr aus Quarz, das in Fig. 1 noch einmal wiedergegeben ist.

Es gelang uns, mit diesem Rohr die Belichtungszeiten auf zwei bis drei Stunden herabzusetzen. Dies war im wesentlichen aus zwei Gründen möglich. Einmal konnten wir die Intensität dadurch steigern, daß wir eine andere Siebplatte als bei den bisherigen Aufnahmen verwendeten. Ferner wirkte sich eine Vorbelichtung der Platten mit dem roten Licht der Dunkelkammerlampe (Agfa-Filter) bei 40 cm Abstand der Lampe von der Platte günstig aus. Nicht zuletzt ist die kurze Belichtungszeit auch der Güte der Perutz-Superrapid-Platte zuzuschreiben.

Die Betriebsbedingungen waren folgende: Bei einem Entladestrom von 15 bis 20 mA konnten wir am Rohr eine Entladespannung von etwa 8 kV halten. Die am Rohr liegende Feldspannung betrug je nach den

¹⁾ W. Steubing, A. Keil, F. Stolpe, ZS. f. Phys. **112**, 560 ff., 1939.

benötigten Feldstärken 9 kV oder darunter, der Feldstrom etwa 1 mA. Der Feldabstand wurde in Abänderung der früheren Methode durch Quarzplättchen von 1,53 mm Dicke fixiert, was den Vorteil hatte, daß der Feldabstand sich leicht bestimmen ließ. Als zweiter Vorteil kam hinzu, daß bei diesem großen Feldabstand sich die Durchbohrungen in der Kathode, die die Kanalstrahlen hindurchlassen und die Inhomogenitäten im Feld bedingen, weniger störend bemerkbar machen.

Die benutzte Vakuumanlage und die Hochspannungsanlagen sind schon in der oben zitierten Arbeit beschrieben.

Das Feldleuchten wurde wie üblich in natürlicher Größe auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Bei sämtlichen Aufnahmen legten wir auf Trennung der π - und σ -Komponenten keinen Wert und wir haben daher



Fig. 2. Die Balmer-Linien von Wasserstoff und Deuterium in nat. Größe.

bewußt aus einem später noch zu beschreibendem Grunde auf die Zwischenschaltung eines Wollastons verzichtet.

Der Glasspektrograph. Der Spektrograph besitzt, wie schon früher einmal kurz mitgeteilt wurde, ein Rutherford-Compound-Prisma (Fa. Schmidt & Haensch, Berlin) der Basisdicke 197 mm und eine Kollimatorlinse der Brennweite 1100 mm bei 115 mm Durchmesser, ferner zwei gegeneinander auswechselbare Kameralinsen von 2170 bzw. 4350 mm Brennweite (alle von der Astro-Gesellschaft, Berlin). Wir arbeiteten bei allen Stark-Effekt-Untersuchungen mit der großen Brennweite, da dann wegen des gegenüber der kurzbrennweitigen Linse doppelt so langen Spektrums eine leichtere und genauere Ausmessung der Lage der Komponenten möglich war. Der Spektrograph war für $\lambda = 5876 \text{ \AA}$ ins Minimum der Ablenkung gebracht und gibt den Wellenlängenbereich von 5450 \AA bis 3770 \AA wieder. Das theoretische Auflösungsvermögen beträgt für 4000 \AA etwa 30000, d. h. zwei Linien im Abstand von 0,13 \AA (0,05 mm) werden noch getrennt. Die Dispersion des Spektrographen und die Definition der Linien erkennt man an Fig. 2, die eine Aufnahme sowohl der Balmer-Linien des Wasserstoffs als auch der entsprechenden Linien des Deuteriums in natürlicher Größe

zeigt. Zur richtigen Beurteilung der Aufnahmen sei erwähnt, daß die Abstände dieser Linien folgende sind:

$$H_{\beta} - D_{\beta} = 1,323 \text{ \AA}, \quad H_{\gamma} - D_{\gamma} = 1,188 \text{ \AA}, \quad H_{\delta} - D_{\delta} = 1,109 \text{ \AA}.$$

Die wirklichen Abstände von $H_{\beta} - H_{\gamma}$ und $H_{\gamma} - H_{\delta}$ sind viermal größer als in der Figur.

Es ist selbstverständlich, daß ein Spektrograph von diesen Ausmaßen sowohl gegen Erschütterungen als auch gegen Temperaturschwankungen sehr empfindlich sein muß. Um ihn gegen Erschütterungen zu schützen, wurde sowohl das Prisma mit der Kollimator- und Kameralinse sowie Spalt und Kassette auf gut fundierte Betonsockel montiert. Um den Temperatureinfluß auszuschalten, mußte der Spektrograph thermisch isoliert werden; andererseits erforderte die gesamte Versuchsanlage und vor allem

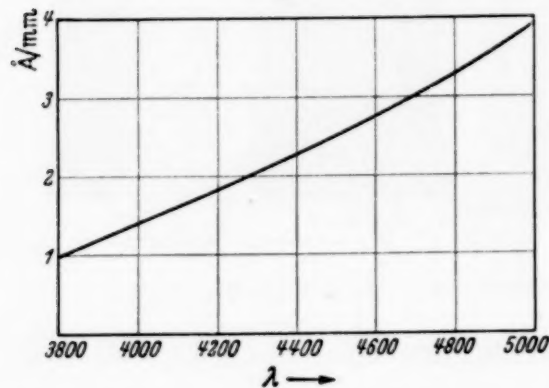


Fig. 3. Mittlere Dispersion des Spektrographen für die verschiedenen Wellenlängen.

das Entladungsrohr eine dauernde Überwachung während der Aufnahmen. Diesen Forderungen konnten wir auf folgende Weise gerecht werden: Der Spektrograph wurde in einem thermisch isolierten Raum aufgebaut, in dem sich übrigens auch das Gitter des Initiators befindet. Die Temperatur bleibt in diesem Raum, wie wir feststellten, innerhalb einer Woche auf $\pm 0,5^\circ$ konstant. Die gesamte

Versuchsanlage und der Kollimatorsplatt des Spektrographen befanden sich dagegen außerhalb dieses Raumes. Das Licht, das auf den Spalt fiel, gelangte durch eine Öffnung in der Wand des Raumes auf die Kollimatorlinse. Durch Verschließen dieser Öffnung konnte jederzeit die Belichtung unterbrochen und in dem Raum, in dem sich die Versuchsanlage befand, gearbeitet werden, ohne daß dadurch die Aufnahme gefährdet wurde.

Da wir vor allem den Stark-Effekt an H_{β} untersuchten, benötigten wir die Dispersion des Spektrographen für diese Wellenlänge. Wir gewannen diesen Wert aus der für den gesamten Wellenlängenbereich aufgenommenen Dispersionskurve. Die Fig. 3 zeigt die zu jeder Wellenlänge gehörende mittlere Dispersion in $\text{\AA}/\text{mm}$. Man erkennt, daß für H_{β} mit $3,436 \text{ \AA}/\text{mm}$ ungefähr die Dispersion eines großen Gitters erreicht wird.

Die errechnete Öffnung des Glasspektrographen bestimmt sich mit der langbrennweitigen Kameralinse zu 1:50. Die Dispersion bei dieser

Kamerabrennweite liegt in der Größenordnung eines normalen Gitters in der zweiten Ordnung. Der Glasspektrograph bietet aber gegen ein Gitter den enormen Vorteil, daß die Lichtstärke viel günstiger ist und man kann bei vorsichtiger Schätzung den Faktor 10 zugunsten des Spektrographen buchen.

Es taucht noch die Frage auf, ob das Auflösungsvermögen eines Gitters nicht doch größer als das eines Spektrographen ist. Bei unserem Apparat liegen die Verhältnisse so, daß er mit einem Auflösungsvermögen von ungefähr 30000 an ein mittleres Gitter heranreicht.

Als weitere Frage bleibt noch folgendes: Das Auflösungsvermögen eines Spektrographen hängt doch nur ab von den Dimensionen (= Basisdicke des Prismas) und der Dispersion (d. h.: der Änderung des Brechungsquotienten mit der Wellenlänge). Es ist also für das Auflösungsvermögen gleichgültig, mit welcher Kamerabrennweite man arbeitet, d. h.: ob man eine große oder kleine Dispersion (in $\text{\AA}/\text{mm}$) im Spektrum erzeugt. Das Arbeiten mit der langbrennweitigen Kameralinse hat aber trotz der geringeren Lichtstärke einen großen Vorteil gegenüber der kurzbrennweitigen. Wenn man von der ersteren zur letzteren übergeht, so erhält man ein kürzeres Spektrum. Vergrößert man das kurzbrennweitige Spektrum auf die Größe des langbrennweitigen, so wird es viel schlechter als das letztere, da man ja das Plattenkorn mitvergrößert. Mißt man es dagegen aus, ohne es zu vergrößern, so wird der Meßfehler größer. Der Meßfehler, der bei einem Meßinstrument als Einstellfehler derselbe bleibt, wirkt sich bei einem kürzeren Spektrum eben stärker aus als bei einem langen.

Als zweiter Nachteil der kurzen Brennweite kommt hinzu, daß man, um die Auflösung nicht zu verschlechtern, mit einer Kameralinse desselben Durchmessers wie bei der langbrennweitigen arbeiten muß. Eine solche Linse muß aber dann für die kürzere Brennweite eine entsprechend größere relative Öffnung haben und diese Öffnung verlangt meist schon sphärisch korrigierte Linsen.

Ergebnisse.

Die Auswertung der Aufnahmen. Als Beispiel für die Güte der Aufnahmen sind in Fig. 4 zwei aus ihnen gewonnene Registrierkurven wiedergegeben. Die einzelnen Aufnahmen wurden, wie schon erwähnt, mit einem Leitz-Meßmikroskop ausgemessen und aus den zehn Messungen für eine Komponente das Mittel gebildet. Daraus mußten nun die Abstände der einzelnen Komponenten von der durch nachträgliche Belichtung stets

mitaufgenommenen Ruhelinie H_β in mm festgestellt und diese Werte in Angström umgerechnet werden.

Für genaue Messungen am Aufspaltungsbild von H_β genügt es jedoch nicht, mit der mittleren Dispersion zu rechnen, sondern dann muß die Änderung der Dispersion mit der Wellenlänge berücksichtigt werden. Es geschieht dies auf folgende Weise: Trägt man die Wellenlängen λ der einzelnen Linien als Funktionen der Lage im Spektrum (d. h. als Funktionen der bei

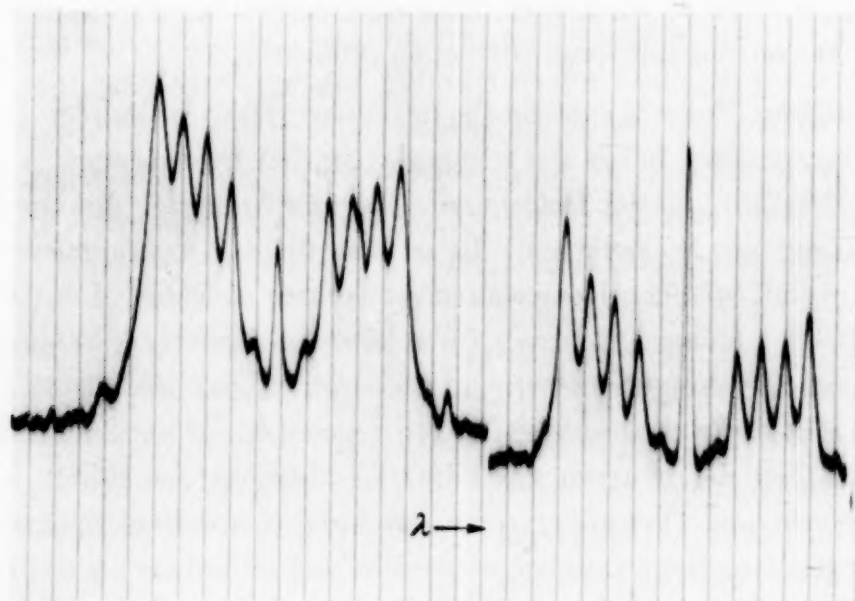


Fig. 4. Zwei Aufnahmen von H_β registriert, Stark-Effekt bei 60 kV/cm.

der Ausmessung der Aufnahmen erhaltenen Längen a) auf, so erhält man die Dispersionskurve, die als $\lambda = f(a)$ zu beschreiben ist. Normalerweise bestimmt man nun die Wellenlängen einer Linie aus dem Abstand Δa dieser Linie von einer bekannten Linie mit der Wellenlänge λ_0 über die mittlere Dispersion d bei λ_0 mit Hilfe der Formel:

$$\lambda(a_0 + \Delta a) = \lambda(a_0) + \Delta a \cdot d.$$

Dabei ist d als mittlere Dispersion bei λ_0 die Steigung der Dispersionskurve für λ_0 , d. h. es ist $d = f'(a_0)$, wenn a_0 die Lage von λ_0 im Spektrum beschreibt. Dieser Ansatz ist also nichts weiter als eine Reihenentwicklung nach Taylor, bei der hinter dem ersten Glied abgebrochen wurde. Wie wir feststellen konnten, genügt zu einer genauen Analyse des Aufspaltungsbildes dieser Ansatz nicht, sondern man muß in der Reihenentwicklung noch die zweite Ableitung hinzunehmen und erhält dann folgende Formel:

$$\lambda(a + \Delta a) = \lambda(a) + \Delta a \cdot f'(a_0) + \frac{\Delta a^2}{2!} \cdot f''(a_0).$$

Die Werte von $f'(a_0)$ und $f''(a_0)$ wurden, als wir dies bemerkten, neu bestimmt, indem wir den Eisenbogen in der Nähe von H_β möglichst genau ausmaßen. Es ergab sich:

$$f'(a_0) = 3,436 \text{ \AA/mm}; \quad f''(a_0) = 0,00989 \text{ \AA/mm}^2,$$

so daß sich der Wellenlängenunterschied zwischen einer Linie λ und der Linie H_β aus dem Abstand Δa dieser beiden Linien im Spektrum mit Hilfe folgender Formel berechnet:

$$\lambda - \lambda_0 = 3,436 \cdot \Delta a + 0,00495 \Delta a^2.$$

Mit Hilfe vorstehender Formel bestimmten wir aus den gemessenen Abständen die Wellenlängenunterschiede zwischen den Stark-Effekt-Komponenten und der H_β -Ruhelinie. Diese Werte mußten nun in Wellenzahlunterschiede umgerechnet werden. Dies geschah nach der Formel:

$$\Delta \tilde{\nu} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda(\lambda - \Delta \lambda)}.$$

Aus den Werten für $\Delta \tilde{\nu}$ ergaben sich dann die Verschiebungen der einzelnen Komponenten als:

$$\frac{\Delta \tilde{\nu}_{\text{rot}} - \Delta \tilde{\nu}_{\text{viol}}}{2}.$$

In der folgenden Tabelle 8 ist die Auswertung einer Meßreihe wiedergegeben.

Es ist dabei noch der Einfluß des Effekts zweiter Ordnung zu berücksichtigen. Er wird bei den von uns benutzten Feldstärken schon von der Größenordnung des Feinstruktureinflusses. Nun kommt bei ihm hinzu, daß die Rotverschiebung, die dieser Effekt darstellt, für die einzelnen Komponenten des Aufspaltungsbildes *verschieden* groß ist, so daß er bei der Bestimmung des Feinstruktureinflusses stören würde. Eine genaue Durchrechnung des Effekts zweiter Ordnung auf Grund der Tabellen von Ishida ¹⁾ zeigte jedoch, daß bei den von uns benutzten Feldstärken von etwa 60 bzw. 40 und 25 kV/cm die *Verschiedenheit* in der Verschiebung des Effekts zweiter Ordnung für die einzelnen Komponenten höchstens $\pm 2\%$ des Feinstruktureinflusses ausmacht. Eine Berücksichtigung des Effekts zweiter Ordnung ist also nur insofern notwendig, als man die durch ihn bedingte *mittlere* Rotverschiebung des *gesamten* Aufspaltungsbildes in Rechnung stellen muß.

¹⁾ Y. Ishida u. S. Hiyama, zitiert in ZS. f. Phys. **62**, 290, 1930.

Tabelle 8. Auswertung einer Aufnahme (D 36).

viol 10	8	6	4	0	4	6	8	10 rot
13,397	13,057	12,718	12,369	11,726	11,003	10,662	10,327	10,000
13,409	13,054	12,725	12,374	11,728	11,007	10,670	10,330	9,997
13,419	13,058	12,724	12,378	11,729	11,009	10,671	10,334	10,000
12,461	12,102	11,773	11,418	10,782	10,060	9,728	9,383	9,054
12,440	12,011	11,760	11,408	10,769	10,041	9,709	9,361	9,037
12,443	12,083	11,758	11,403	10,768	10,043	9,720	9,370	9,037
12,441	12,079	11,758	11,407	10,767	10,040	9,700	9,367	9,033
11,911	11,570	11,233	10,880	10,235	9,509	9,177	8,844	8,498
11,911	11,563	11,239	10,875	10,238	9,519	9,181	8,840	8,501
11,912	11,551	11,227	10,882	10,233	9,513	9,184	8,833	8,503
12,5744	12,2198	11,8915	11,5394	10,8975	10,1744	9,8411	9,4989	9,1660
1,6769	1,3223	0,9940	0,6419	$= \Delta a =$	0,7231	1,0564	1,3986	1,7315
5,7618	4,5434	3,4154	2,2056	$\Delta a \cdot d$	2,4846	3,6298	4,8056	5,9494
- 0,0139	- 0,0086	- 0,0049	- 0,0020	$\frac{\Delta a^2}{2} \cdot f'(a_0)$	+ 0,0026	+ 0,0056	+ 0,0098	+ 0,0148
5,7479	4,5348	3,4105	2,2036	$\Delta \lambda$	2,4872	3,6354	4,8154	5,9642
24,351	19,207	14,442	9,329	$\Delta \tilde{\nu}$	10,519	15,371	20,356	25,206

	4	6	8	10
$\Delta \tilde{\nu}_r + \Delta \tilde{\nu}_v$	19,848	29,813	39,563	49,557
$\frac{\Delta \tilde{\nu}_r + \Delta \tilde{\nu}_v}{2n}$	2,481	2,484	2,473	2,478
$\Delta \tilde{\nu}_r - \Delta \tilde{\nu}_v$	+ 1,190	+ 0,929	+ 1,149	+ 0,855
$\frac{\Delta \tilde{\nu}_r - \Delta \tilde{\nu}_v}{2}$	+ 0,595	+ 0,465	+ 0,575	+ 0,428

Differenz der Verschiebungen der Komponenten		
$4/6$	$6/8$	$8/10$
+ 0,130	- 0,110	+ 0,147 cm ⁻¹

Vergleich zwischen Experiment und Theorie. Die nächsten drei Tabellen 9, 10, 11 geben die gefundenen Werte, geordnet nach den drei benutzten Feldstärken, an. Wir sehen sofort, daß neben dem Effekt zweiter Ordnung noch eine Rot- und eventuell auch eine Violettverschiebung dem Aufspaltungsbild überlagert ist. Die Größe dieser Rotverschiebung wurde wie folgt bestimmt: Addiert man die durch die Theorie verlangten Werte für die Verschiebungen der Komponenten 4, 6, 8 und 10, so erhält man als

Tabelle 9. Zusammenstellung der Ergebnisse für etwa 60 kV/cm.

Aufnahme Nr.	$\frac{\tilde{\nu}_r + \tilde{\nu}_v}{2n}$				Verschiebung $\frac{\tilde{\nu}_r - \tilde{\nu}_v}{2}$				Differenz der Verschiebungen				Überlagerte Rotverschiebung
	4	6	8	10	4	6	8	10	4/6	6/8	8/10		
D 30	?	3,507	3,516	3,501	?	- 0,142	- 0,113	- 0,216	?	- 0,029	+ 0,103	- 0,204	
31	3,496	3,449	3,440	3,450	+ 0,258	+ 0,144	+ 0,282	+ 0,162	+ 0,114	- 0,138	+ 0,120	+ 0,096	
32	3,489	3,453	3,452	3,454	+ 0,619	+ 0,519	+ 0,688	+ 0,455	+ 0,100	- 0,169	+ 0,233	+ 0,455	
34	3,525	3,507	3,508	3,510	+ 0,585	+ 0,558	+ 0,650	+ 0,561	+ 0,027	- 0,092	+ 0,089	+ 0,473	
								Mittelwerte:	+ 0,080	- 0,107	+ 0,136		
								Theoretisch:	+ 0,117	- 0,120	+ 0,104		

Tabelle 10. Zusammenstellung der Ergebnisse für etwa 40 kV/cm.

Aufnahme Nr.	$\frac{\tilde{\nu}_r + \tilde{\nu}_v}{2n}$				$\frac{\tilde{\nu}_r - \tilde{\nu}_v}{2}$				Differenz der Verschiebungen				Überlagerte Rotverschiebung
	4	6	8	10	4	6	8	10	4/6	6/8	8/10		
D 35	2,628	2,600	2,583	2,589	- 0,317	- 0,456	- 0,312	- 0,514	+ 0,139	- 0,144	+ 0,202	- 0,443	
36	2,481	2,484	2,473	2,478	+ 0,595	+ 0,465	+ 0,575	+ 0,428	+ 0,130	- 0,110	+ 0,147	+ 0,473	
37	2,496	2,488	2,493	2,501	+ 0,517	+ 0,464	+ 0,568	+ 0,454	+ 0,053	- 0,104	+ 0,144	+ 0,458	
39	2,497	2,478	2,472	2,490	+ 1,176	+ 0,933	+ 1,051	+ 0,932	+ 0,243	- 0,117	+ 0,119	+ 0,980	
40	2,519	2,511	2,485	2,479	-	-	-	-	+ 0,196	- 0,097	- 0,010	Ruhelinie H_{β} fehlt	
41	2,529	2,473	2,492	2,487	+ 0,458	+ 0,488	+ 0,560	+ 0,535	- 0,030	- 0,072	+ 0,025	+ 0,467	
								Mittelwerte:	+ 0,122	- 0,107	+ 0,099		
								Theoretisch:	+ 0,117	- 0,120	+ 0,104		

Tabelle 11. Zusammenstellung der Ergebnisse für etwa 25 kV/cm.

Aufnahme Nr.	Aufspaltung $\frac{\tilde{\nu}_r + \tilde{\nu}_v}{2n}$				Verschiebung $\frac{\tilde{\nu}_r - \tilde{\nu}_v}{2}$				Differenz der Verschiebungen				Überlagerte Rotverschiebung
	4	6	8	10	4	6	8	10	4/6	6/8	8/10		
D 42	1,559	1,559	1,572	1,549	+ 0,953	+ 0,798	+ 0,956	+ 0,665	+ 0,155	- 0,158	+ 0,291	+ 0,836	
43	1,585	1,555	1,566	1,561	+ 0,063	+ 0,065	+ 0,195	- 0,072	- 0,002	- 0,130	+ 0,267	+ 0,056	
44	1,541	1,552	1,564	1,555	+ 0,105	+ 0,056	+ 0,121	- 0,033	+ 0,055	- 0,065	+ 0,154	+ 0,055	
45	1,504	1,543	1,555	1,543	+ 0,124	+ 0,098	+ 0,216	+ 0,134	+ 0,026	- 0,118	+ 0,082	+ 0,136	
46	1,544	1,546	1,546	1,554	- 0,075	- 0,310	- 0,158	- 0,395	+ 0,235	- 0,152	+ 0,237	- 0,241	
50	1,486	1,493	1,511	1,492	+ 1,311	+ 1,038	+ 1,182	+ 1,126	+ 0,273	- 0,144	+ 0,056	+ 1,257	
								Mittelwerte:	+ 0,124	- 0,128	+ 0,181		
								Theoretisch:	+ 0,117	- 0,120	+ 0,104		

„mittlere Verschiebung des Aufspaltungsbildes“, wenn man noch durch 4 dividiert, folgendes:

$$-\frac{0,084}{4}\beta = -0,021\beta.$$

Addiert man analog die bei den einzelnen Aufnahmen bestimmten Rotverschiebungen, und dividiert den erhaltenen Wert durch 4, so erhält man die *überlagerte* Rotverschiebung als Differenz aus dem letzteren Wert und dem oben angegebenen Wert $-0,021 \cdot \beta$. An diesem Wert mußte noch die durch den Effekt zweiter Ordnung bedingte Rotverschiebung eliminiert werden, um die reine überlagerte Verschiebung des Aufspaltungsbildes zu erhalten. Die so bestimmten Werte sind in den Tabellen 9, 10 und 11 in der letzten Spalte angegeben.

Um diese überlagerte Verschiebung zu eliminieren und den Feinstruktureinfluß rein zu erhalten, haben wir aus den absoluten Werten für die Verschiebung der Komponenten die Differenzen gebildet und für jede der verwendeten Feldstärken die Mittelwerte daraus bestimmt. Diese sind in jeder Tabelle den theoretischen Werten gegenübergestellt.

Bildet man den Mittelwert aus allen gefundenen Werten für die Unterschiede in der Verschiebung, so ergibt sich als Endresultat folgende Gegenüberstellung von Experiment und Theorie:

Tabelle 12. Endgültige Gegenüberstellung der experimentellen Ergebnisse des Feinstruktureinflusses mit den theoretischen.

Differenz der Verschiebungen der Komponenten			
	$4/6$	$6/8$	$8/10$
Experimentell bestimmt . . .	+ 0,114	− 0,115	+ 0,139 cm ^{−1}
Berechnet	+ 0,117	− 0,120	+ 0,104 cm ^{−1}

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist demnach befriedigend und die Abweichungen liegen innerhalb des zu erwartenden Fehlers. Die stärkere Abweichung bei den Komponenten $8/10$ liegt wohl daran, daß 10 als intensivste Komponente meist überbelichtet war, was die Ausmessung erschwerte.

Diskussion der überlagerten Verschiebung der Komponenten. Die experimentell gefundenen absoluten Werte der Verschiebung der Stark-Effekt-Komponenten stimmen nicht mit den theoretischen überein. Man sieht vielmehr, daß sich der Aufspaltung durch das elektrische Feld noch eine Rot- oder Violettverschiebung des gesamten Aufspaltungsbildes überlagert. Diese hängt nicht von der Größe der benutzten Feldstärke ab und erschien zuerst als unkontrollierbarer Effekt, der bereits in einer früheren Arbeit (Steubing-Keil-Stolpe) erwähnt wurde.

Nun wurde von Steubing-Jäckel¹⁾ bereits einmal die Ursache der unkontrollierbaren Verschiebungen des Aufspaltungsbildes von Wasserstoff für den Fall des „Senkrechtfeldes“ untersucht und festgestellt, daß die Größe dieser Verschiebung abhängt von der Vorgeschichte der Kanalstrahlen. Wenn man die Versuchsanordnung der damaligen Arbeit betrachtet, so erkennt man, daß man dafür auch sagen kann: Sie hängt ab von der Stelle des Feldes, die auf den Spalt abgebildet wurde.

Um jetzt zu untersuchen, ob die von uns bei der „Parallelfeldanordnung“ festgestellten Verschiebungen aus demselben Grunde auftreten, wurde das Feld so auf den Spalt abgebildet, daß dieser aus dem Feld einen Schnitt von der Kathode zur Feldplattendarstellte. Die Aufnahme, die in Fig. 5 vergrößert wiedergegeben ist, zeigt, daß die −-Komponenten gekrümmt sind gegen die fast geraden +-Komponenten. Dies kann nur folgenden Grund haben: Das Feld war nicht ganz homogen und in der Mitte wahrscheinlich infolge von Raumladungen größer als an der Feld- und Kathodenplatte.

¹⁾ W. Steubing u. P. Jäckel, ZS. f. Phys. **90**, 112 ff., 1934.

Dann müßten aber die Komponenten auf beiden Seiten der Ruhelinie gleich stark gekrümmt sein. Nimmt man aber nun an, daß sich noch eine Verschiebung den Komponenten überlagert, die vom Feldort abhängt, so daß sie in der Mitte stärker oder schwächer als am Rande ist, so müssen die einen Komponenten schwächer und die anderen stärker gekrümmt sein, so wie es die wiedergegebene Aufnahme zeigt.

Diese Vermutung, daß die verschieden starke Verschiebung des Aufspaltungsbildes auch bei der „Parallelfeldanordnung“ davon abhängt, welche Stelle des Feldleuchtens man betrachtet, wird noch durch eine weitere Beobachtung gestützt: Wenn zwischen zwei Aufnahmen an der Justierung des Entladungsrohres nichts geändert wurde, so war die auf diesen beiden Aufnahmen festgestellte überlagerte Verschiebung auch wirklich dieselbe.

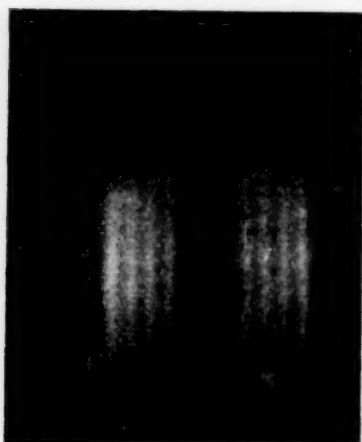


Fig. 5. Stark-Effekt-Aufnahme an Wasserstoff, die gleichzeitig einen Schnitt von der Feldplatte zur Kathode darstellt.

Für obige Vermutung spricht noch ein dritter Punkt. Wir haben versucht, auch eine Serie von Aufnahmen bei 20 kV/cm zu erhalten. Die ersten Aufnahmen zeigten kaum eine Trennung der Komponenten. Deckten wir jedoch die Linse, die das Feldleuchten auf den Spalt abbildete, bis auf einen 6 mm breiten Streifen ab, so konnte man eine Trennung der Komponenten bei nicht zu starker Belichtung gerade noch erkennen. Der Unterschied in der Gewinnung der beiden Aufnahmen bestand doch aber nur darin, daß wir im letzteren Falle einen schmalen Teil des Feldes auf den Spalt abbildeten. Da dann aber die Komponenten schärfer wurden, so muß in verschiedenen Teilen des Feldes eine verschieden starke Verschiebung des Aufspaltungsbildes vorhanden sein, die wenigstens zum Teil die Unschärfe der Komponenten bei Wasserstoff bedingt. Die Komponenten müssen also schärfer werden, wenn man nur einen schmalen Teil des Feldleuchtens untersucht.

Bei der Beschreibung der experimentellen Anordnung wurde bereits erwähnt, daß wir bewußt auf die Zwischenschaltung eines Wollastons zur Trennung der π - und σ -Komponenten verzichteten. Bei den Aufnahmen zu der Arbeit Steubing-Keil-Stolpe hatten wir in der oben angegebenen Weise die π - und σ -Komponenten getrennt. Die Auswertung dieser Aufnahmen zeigte nun das zuerst befremdende Resultat, daß den beiden Kom-

ponentenarten π und σ oft verschieden starke Verschiebungen überlagert waren. Als wir damals an diesen Aufnahmen den Feinstruktureinfluß erkennen wollten, ergab sich daher bei dem Abstand, den wir durch den Übergang von der Ausmessung der 6 σ -Komponente zu der 8 π -Komponente erhielten, oft eine Abweichung vom theoretischen Wert, die weit über den Meßfehler hinausging. Diese manchmal auftretende verschieden starke Verschiebung der π - und σ -Komponenten kommt nun daher, daß wir beide Komponentenarten durch ein *Wollaston* trennten. Es ist bei dieser Art der Trennung der Komponentenarten ohne weiteres möglich, daß bei jeder neuen Justierung des Entladungsrohres wie auch des Wollastons die beiden übereinander abgebildeten und senkrecht zueinander polarisierten Bilder des Feldes etwas schräg zum Spalt liegen. Dann schneidet aber der Spalt aus den π -Komponenten ein anderes Gebiet des Feldes heraus als bei den σ -Komponenten. Das zu zerlegende Licht stammt also für beide Komponentenarten aus verschiedenen Teilen des Feldes, in denen nach unserer Feststellung aber die Verschiebung des Aufspaltungsbildes verschieden groß sein muß. Dies ist auch hierbei beobachtet worden.

Alle die eben zusammengestellten Punkte ergeben also, daß an verschiedenen Stellen des Feldes das Aufspaltungsbild verschieden weit verschoben ist.

Eine Begründung für diese Tatsache kann mit Sicherheit nicht gegeben werden. Es ist möglich, daß es sich um einen Doppler-Effekt handelt. Die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen reicht jedenfalls dazu aus. Jedoch sprechen eine Reihe anderer Gründe wieder dagegen, so daß eine endgültige Erklärung der Beobachtung noch aussteht.

Zusammenfassung.

Es galt, die von Schlapp auf Grund der Diracschen Theorie vorhergesagte Feinstruktur des Stark-Effekts experimentell festzustellen.

1. Da sich wegen der Versuchsbedingungen vor allem H_β zur Untersuchung eignete, mußte zuerst die Theorie für die Aufspaltung von H_β durchgeführt werden.

2. Die Voruntersuchungen auf Grund von Aufnahmen, die von W. Steubing und L. Kassner früher zur Messung des Aufspaltungsfaktors von Wasserstoff hergestellt worden waren, ergaben, daß der Feinstruktureinfluß auf den Stark-Effekt noch meßbar ist.

3. Die Aufnahmen, die daraufhin mit dem im Institut gebauten großen Glasspektrographen gewonnen wurden, ergaben trotz des zu erwartenden

großen Meßfehlers sowohl qualitativ als auch quantitativ den theoretisch vorhergesagten Feinstruktureinfluß. Dieser besteht in einer Abweichung des Aufspaltungsbildes von der symmetrischen Lage der Komponenten.

4. Dem Feinstruktureinfluß überlagert sich noch eine Verschiebung des gesamten Aufspaltungsbildes, die in den verschiedenen Feldgebieten verschieden groß ist. Diese überlagerte Verschiebung, die hier beim „Parallelfeld“ beobachtet wurde, wird in Zusammenhang gebracht mit den Beobachtungen von W. Steubing und P. Jäckel über unkontrollierbare Verschiebungen des Aufspaltungsbildes beim Senkrechtfeld.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, mit deren Hilfe der hier verwendete große Spektrograph gebaut worden ist, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank aus.

Breslau, Phys. Institut d. Universität, Abteilung für angewandte Physik.

Zur Theorie der kathodischen Entladungsteile eines Lichtbogens.

Von W. Weizel, R. Rompe und M. Schön.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. Dezember 1939.)

Die Bogenkathode wird zunächst theoretisch unter der Annahme untersucht, daß die Kathode keine Elektronen emittiert. Dabei kann der Bogen wegen der geringen Dicke des Kathodengebietes in radialer Richtung als unendlich ausgedehnt angesehen werden. Es ergibt sich, daß man im Kathodengebiet drei Bereiche unterscheiden muß, ein *Wärmeleitungsgebiet*, das sich an die Säule anschließt, in dem der Strom fast ausschließlich von den Elektronen getragen wird, und das in dem durchgerechneten Beispiel eines Quecksilberhochdruckbogens einen Spannungsbedarf von etwa 8 Volt hat, ein *Ionisationsgebiet*, in dem die Träger erzeugt werden, und das bei einem Spannungsbedarf von der Größenordnung der wirksamen Ionisierungsspannung des Trägergases nach dem Bogen hin den Strom als Elektronenstrom, nach der Kathode hin als Ionenstrom abgibt, und schließlich an der Kathode das *Raumladungsgebiet*, in dem die Elektronen vernachlässigt werden können. Der Spannungsbedarf dieses Gebietes nimmt mit der Stromdichte stark ab. Da die beiden ersten Gebiete keine Querstabilität besitzen, schnürt sich infolgedessen die Entladung an der Kathode ein. In dem durchgerechneten Beispiel beträgt der Spannungsbedarf des Raumladungsgebietes bei einer Einschnürung auf ein Zehntel etwa 13 Volt. Die Verhältnisse werden nur unwesentlich geändert, wenn die Kathode Elektronen emittiert. Für die Stabilisierung der Kontraktion sind verschiedene Ursachen verantwortlich. Abschließend werden die Verhältnisse an der Anode untersucht.

Die experimentellen Erfahrungen über die Eigenschaften von Bogenentladungen zeigen eindeutig, daß es sich hier um eine Entladungsform handelt, welche sich hinsichtlich ihres kathodischen Verhaltens wesentlich von den sonst bekannten Entladungsformen, wie Glimmentladung oder Glühkathodenentladung unterscheidet.

Die Hauptkennzeichen der Bogenkathode sind: ein weit unter dem normalen Kathodenfall der Glimmentladung liegender Kathodenfall, der größenordnungsmäßig mit der Ionisierungsspannung des die Entladung tragenden Gases übereinstimmt, anscheinend aber nicht direkt mit irgendwelchen Konstanten des Kathodenmaterials zusammenhängt, ferner eine Kontraktion der Entladung unmittelbar vor der Kathode (Brennfleckbildung) und dadurch bedingte sehr hohe kathodische Stromdichten (bis zu 10^4 Amp./cm²). Im Schrifttum sind noch eine Reihe weiterer Kenn-

zeichen zu finden, die jedoch nicht zwangsläufig bei jeder Bogenentladung auftreten¹⁾.

Die Fülle des experimentellen Materials über Bogenkathoden, für dessen kritische Zusammenstellung und Sichtung wir auf die Arbeiten von Ramberg²⁾ und Newman³⁾ verweisen, hat zu theoretischen Vorstellungen über den Mechanismus der Bogenentladung geführt, die drei verschiedene Möglichkeiten offen lassen.

Die klassische Deutung der Bogenentladung ist die sog. thermische Theorie der Bogenkathode. Der Stromtransport an der Kathode soll durch Glühelctronen aus der heißen Kathode gedeckt werden. Der Kathodenfall sorgt für die erforderliche Erhitzung der Kathode. Die thermische Bogen-theorie ist von K. T. Compton⁴⁾, Becken und Seeliger (l. c.) sowie von v Engel, Seeliger und Steenbeck⁵⁾ diskutiert worden.

Auf Grund dieser Arbeiten wird als gesichert angenommen, daß die thermische Bogentheorie in einigen Fällen, nämlich wenn die Elektronen-emission des Kathodenmaterials bei dessen Siedetemperatur die erforderlichen hohen Werte von 10^3 bis 10^4 Amp./cm² besitzt, eine befriedigende Deutung darstellt. Aus den letztgenannten Arbeiten geht aber auch hervor, daß durch geeignete Maßnahmen, wie ausreichende Kühlung der Kathode, ein Übergang in eine andere Form der Bogenkathode hergestellt werden kann, die sich bestimmt nicht durch die thermische Theorie deuten läßt. Dasselbe gilt auch für eine bestimmte Art von Kathodenmaterialien (z. B. Hg, Cu, Ag), deren Elektronenemission beim Siedepunkt zu klein ist, um die hohe kathodische Stromdichte bei der Bogenentladung zu erklären. In der letzten Zeit wird fast allgemein angenommen, daß in all diesen Fällen der Emissionsmechanismus die Kaltemission im elektrischen Feld (Schottky-Houston-Effekt) ist, die durch das hohe Feld einer vor der Kathode auftretenden Ionenraumladung hervorgerufen wird. Abschätzungen, die z. B. von Langmuir⁶⁾, Mackown⁷⁾ und von Ramberg (l. c.) vorgenommen wurden, liefern plausible Werte⁸⁾.

¹⁾ S. z. B. R. C. Mason, Phys. Rev. (2) **46**, 630, 1934; **38**, 427, 1931; R. Seeliger u. K. Bock, Phys. ZS. **34**, 767, 1933; O. Becken u. R. Seeliger, Ann. d. Phys. (5) **24**, 609, 1935; O. Becken u. K. Sommermeyer, ZS. f. Phys. **102**, 551, 1936; ferner R. Seeliger, Physik der Gasentladungen, 2. Aufl., Leipzig 1934; A. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen, II. Bd. Berlin 1932; G. Mierdel u. R. Seeliger, Phys. i. regelm. Ber. **6**, 79, 1936. — ²⁾ W. Ramberg, Ann. d. Phys. (5) **12**, 319, 1932. — ³⁾ F. H. Newman, Phil. Mag. (7) **15**, 601, 1933. — ⁴⁾ R. T. Compton, Phys. Rev. (2) **21**, 266, 1923. — ⁵⁾ A. v. Engel, R. Seeliger u. M. Steenbeck, ZS. f. Phys. **85**, 144, 1933. — ⁶⁾ J. Langmuir, Phys. Rev. (2) **2**, 450, 1913. — ⁷⁾ S. S. Mackown, Phys. Ber. (2) **34**, 611, 1929. — ⁸⁾ Für eine etwas detailliertere Diskussion verweisen wir auf die zitierte Arbeit von Becken u. Seeliger.

Auf eine dritte Möglichkeit ist von Slepian¹⁾ hingewiesen worden. Danach soll der Stromtransport in unmittelbarer Nähe der Kathode (eine bis zehn freie Weglängen) ausschließlich durch Ionen bewerkstelligt werden, die aus einem Gebiet des Plasmas stammen, in dem die thermische Ionisation des Gases bereits so hohe Werte erreicht, daß eine ausreichende Trägererzeugung gewährleistet ist. Auch in diesem Falle ergaben die Abschätzungen plausible Werte.

Der Haupteinwand, der gegen den Slepianischen Vorschlag gemacht wurde²⁾, war, daß zur Aufrechterhaltung des IONENTRANSPORTES Feldstärken auftreten müßten, welche von der gleichen Größenordnung sind wie die für die Feldemission benötigten. Dieser Einwand läßt sich aber umkehren und wird dann zu einem Argument für die Slepianische Auffassung. Wenn nämlich bei einem Kathodenfall von etwa 10 Volt die Feldstärke von kleinen Werten auf 10^6 bis 10^7 Volt/cm, die für die Feldemission benötigt werden, anwachsen soll, müssen positive Raumladungen auftreten, die im Feld einen Ionenstrom von der Größenordnung des Entladungsstromes ergeben.

Eine experimentelle Entscheidung zwischen Feldemission und Volumenionisation ließ sich nicht herbeiführen, da beide Deutungen zu durchaus ähnlichen Eigenschaften der Kathode führten. Da zudem weder für die Feldemission noch für die Volumenionisation konsequente theoretische Ansätze vorhanden waren, konnte bisher auch keine Abschätzung über den mutmaßlichen Anteil dieser beiden Mechanismen gemacht werden.

In dieser Arbeit soll der Versuch gemacht werden, in erster Näherung die Elektronenemission der Kathode (ob thermische oder Feldemission) zu vernachlässigen. In zweiter Näherung soll die Querstabilität der Entladung untersucht und die radiale Kontraktion berücksichtigt werden. Erst in dritter Näherung soll die Kathodenemission hinzugefügt werden. Wir werden dabei finden, daß der Spannungsbedarf der kathodischen Entladungsteile aus drei Anteilen herrührt. Der erste Anteil kommt daher, daß gegen die Kathode hin die Temperatur der Säule absinkt und dadurch die Feldstärke steigt. Es entsteht ein Gebiet, wir nennen es Wärmeleitungsgebiet, das einen zusätzlichen Spannungsbedarf in Höhe der halben Ionisierungsspannung erfordert. Davon abgesehen verhält sich dieses Gebiet noch ähnlich wie die Säule. Ein zweiter Anteil der Spannung wird zur Trägererzeugung benötigt und ist ungefähr gleich der Ionisierungsspannung

¹⁾ J. Slepian, Phys. Rev. (2) **27**, 407, 1926. — ²⁾ Z. B. A. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen 1932, II. Teil.

des Gases. Diesem Spannungsverbrauch ist nicht leicht ein bestimmtes räumliches Gebiet zuzuordnen. Seine Grenzen zerfließen gegen das Wärmeleitungsgebiet und gegen ein dicht vor der Kathode liegendes Raumladungsgebiet. Diese Raumladungszone hat einen Spannungsbedarf, der sich mit der Kontraktion der Entladung stark vermindert. Bei Stromdichten von etwa 10000 Amp./cm beträgt er ungefähr 5 bis 10 Volt. Dieses Resultat, das wir zunächst für ein Modell ohne Kathodenemission entwickeln, wird nicht wesentlich geändert, wenn die Kathode Elektronen aus dem einen oder anderem Grunde emittiert.

Wenig berührt werden durch unsere Überlegungen Bögen mit ausgeprägt thermischem Mechanismus. Für sie ist unser Modell kein guter Ausgangspunkt für die Beschreibung. Trotzdem ergeben sich einige beachtenswerte Gesichtspunkte. Solche thermischen Bögen sind auch durch wesentlich kleinere Stromdichten gekennzeichnet, bei denen die Volumenionisation höhere Kathodenfälle verlangt als die thermische Kathode.

Das Modell des Bogens ohne Kathodenemission.

Für unsere Betrachtungen denken wir uns den Bogen in folgende drei Teile zerlegt.

Die eigentliche Bogensäule wird mit ausreichender Genauigkeit durch die Elenbaas-Hellersche Differentialgleichung¹⁾ beschrieben. In ihr herrschen eine Temperatur T_s und eine Feldstärke \mathcal{E}_s . Mit dieser Säule befassen wir uns nicht weiter.

Das Gebiet vor der Kathode vermittelt den Übergang von der Säulentemperatur T_s auf die Kathodentemperatur T_k . Dieses Gebiet stellen wir uns so dünn vor, daß seine ganze Erstreckung senkrecht zur Elektrode klein gegenüber dem Säulendurchmesser ist. Wie wir später sehen werden, erstreckt es sich nicht über mehr als tausend freie Weglängen. Dies gibt uns die Möglichkeit, zum mindesten bei höheren Drucken in erster Näherung diesen Entladungsteil als unendlich ausgedehnt in den Richtungen parallel zur Elektrode zu betrachten. Wir können dann die Feldstärke, die Trägerdiffusion und die Wärmeleitung in radialer Richtung gegen dieselben Erscheinungen senkrecht zur Elektrode vernachlässigen.

Das Gebiet in der Nähe der Anode verhält sich im Prinzip ähnlich wie das an der Kathode.

¹⁾ W. Elenbaas, *Physica* **2**, 169, 1935; G. Heller, ebenda **6**, 389, 1935. Vgl. hierzu R. Rompe u. P. Schulz, *ZS. f. Phys.* **112**, 691, 1939; **113**, 10, 1939.

Das Gleichungssystem für das Kathodengebiet.

Wie wir schon früher auseinandergesetzt haben¹⁾, muß jede Theorie einer Entladung oder eines Entladungsteils folgende sechs Gleichungen formulieren:

$$\mathfrak{E} = - \text{grad } V, \quad (1)$$

$$\text{div } i_e + \text{div } i_i = 0, \quad (2)$$

$$\text{div } \mathfrak{E} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} (n_i - n_e). \quad (3)$$

(\mathfrak{E} Feldstärke, V Potential, i_e Elektronenstromdichte, i_i Ionenstromdichte, n_e Elektronenkonzentration, n_i Ionenkonzentration, ε Dielektrizitätskonstante.) Neben diesen drei Gleichungen brauchen wir noch je ein Bewegungsgesetz für beide Trägerarten und eine Bedingung für ihre Erzeugung und Vernichtung. Bei den Elektronen wollen wir Diffusion und Wanderung im Feld in Rechnung setzen, bei den Ionen die Diffusion unberücksichtigt lassen. Das Verhältnis von Diffusion zur Trägerwanderung im Feld ist für Ionen und Elektronen das gleiche, wenn die Elektronentemperatur der Gastemperatur gleich ist. In unserem Falle spielt aber der Ionenstrom überhaupt keine Rolle, sobald die Diffusion einen nennenswerten Anteil am Trägertransport hat. Wo der Ionenstrom berücksichtigt werden muß, kann bei der Größe des Feldes die Diffusion beider Trägerarten vernachlässigt werden. Numerische Rechnungen haben bestätigt, daß die Verhältnisse tatsächlich so liegen.

Wir erhalten so die Bewegungsgesetze

$$i_e = b_e n_e e \mathfrak{E} + e D_e \text{grad } n_e, \quad (4)$$

$$i_i = b_i n_i e \mathfrak{E}. \quad (5)$$

(D_e Diffusionskoeffizient der Elektronen, b_e Elektronenbeweglichkeit, b_i Ionenbeweglichkeit.)

Als letzte Gleichung muß noch

$$\text{div } i_i = e \Delta_i \quad (6)$$

hinzutreten, wo Δ_i der Überschuß der im cm^3 erzeugten Ionen über die vernichteten ist. Nun nehmen wir an, daß eine sehr große Zahl von Trägern durch die verschiedenartigsten Prozesse erzeugt und praktisch ebenso viele vernichtet werden, daß also Δ_i die relativ kleine Differenz zweier großen

¹⁾ ZS. f. Phys. 113, 730, 1939. Man vergleiche auch die Diskussion Rogowskis, ZS. f. Phys. 82, 473, 1938.

Zahlen ist. Dann können wir bekanntlich die Trägerkonzentration als nahezu im Gleichgewicht befindlich nach der Sahaschen Formel

$$n_e n_i = 1,93 \cdot 10^{39} \cdot p V_i^{1/2} \vartheta^{1/2} e^{-1/\vartheta} \quad (7)$$

berechnen. [$\vartheta = kT/eV_i$, V_i effektive Ionisierungsspannung¹⁾.] Die Gleichung (6) wird durch Multiplizieren mit der Ionisierungsspannung V_i zur Energiebilanz. $V_i \cdot \text{div } i_i$ ist der Energieaufwand, der zur Trägerbildung notwendig ist und er muß gleich sein der Stromleistung $\mathfrak{E} i$ abzüglich des Strahlungsverlustes S und des Wärmeleitungsverlustes

$$- \text{div} (\kappa \text{ grad } T).$$

Dies liefert also ausführlich geschrieben

$$V_i \text{ div } i_i = \mathfrak{E} i + \text{div} (\kappa \text{ grad } T) - S. \quad (6')$$

Für den Strahlungsverlust können wir

$$S = A e^{-\frac{e V_a}{k T}} \quad (8)$$

setzen, wo V_a die mittlere Anregungsenergie²⁾ bedeutet. Drückt man die Temperatur in (6') mit Hilfe der Sahaschen Gleichung aus, so haben wir tatsächlich die sechs Gleichungen, die für eine vollständige und widerspruchsfreie Theorie eines Entladungsteils verlangt werden müssen.

Da unser Problem eben ist, vereinfacht sich das Gleichungssystem auf

$$\mathfrak{E} = - \frac{dV}{dx}, \quad (1a)$$

$$i_e + i_i = i, \quad (2a)$$

$$\frac{d\mathfrak{E}}{dx} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} (n_i - n_e), \quad (3a)$$

$$i_e = b_e e n_e \mathfrak{E} + e D_e \frac{dn_e}{dx}, \quad (4a)$$

$$i_i = b_i e n_i \mathfrak{E}, \quad (5a)$$

$$\mathfrak{E} i + \frac{d}{dx} \left(\kappa \frac{dT}{dx} \right) - A e^{\frac{e V_a}{k T}} - V_i \frac{di_i}{dx} = 0, \quad (6a)$$

$$n_e n_i = 1,93 \cdot 10^{39} p V_i^{1/2} \vartheta^{1/2} e^{-1/\vartheta}. \quad (7a)$$

Diese Gleichungen gelten gut in den Gebieten, die an die Säule angrenzen. Nahe der Kathode, wo wir große Feldstärken haben, nehmen die Bewegungs-

¹⁾ S. hierzu R. Rompe u. M. Steenbeck, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* 18, 353, 1939. — ²⁾ W. Elenbaas, l. c.

gesetzte andere Formen an und die Sahasche Gleichung verliert ihre Gültigkeit. Hierauf kommen wir an gegebener Stelle wieder zurück.

Randbedingungen.

Den Anschluß des Kathodenfallgebietes an die Säule vermitteln folgende Randbedingungen:

$$V = 0, \quad (1b)$$

$$\frac{d\mathfrak{E}}{dx} = 0; \quad n_e = n_i = n_s, \quad (3b)$$

$$i = (b_e + b_i) e n_s \mathfrak{E}_s; \quad \frac{dT}{dx} = 0. \quad (4b) \quad (5b)$$

(Die positive x -Achse soll von der Kathode zur Anode zeigen. Es sei bemerkt, daß dann die Feldstärke und die Stromdichte negativ sind.)

Nimmt man an, daß in der Säule die Abstrahlung der einzige erhebliche Energieverlust ist, demgegenüber die radiale Wärmeleitung vernachlässigt werden könnte, so ergibt sich die Konstante A als die Randbedingung der Gleichung (6), nämlich

$$\mathfrak{E}_s \cdot i = A \cdot e^{-\frac{e V_a}{k T_s}}. \quad (6b)$$

Berücksichtigt man, daß in (6a) außer in der unmittelbaren Nachbarschaft der Säule, die Glieder

$$\mathfrak{E} \cdot i \quad \text{und} \quad \frac{d}{dx} \left(x \frac{dT}{dx} \right)$$

schnell auf große Werte anwachsen, während das Strahlungsglied wegen der exponentiellen Abhängigkeit von der Temperatur rasch abnimmt, so wird klar, daß das Strahlungsglied nur eine untergeordnete Rolle spielt. Es ist deshalb auch gleichgültig, ob die Konstante A durch die Randbedingung (6b) sehr genau bestimmt wird oder nicht.

An der Kathode haben wir die Randbedingung

$$i_e = 0; \quad i_i = i; \quad T = T_k. \quad (2b)$$

Das System der Gleichungen (1–7) läßt sich nun leider nicht allgemein integrieren, ohne gewisse Vernachlässigungen einzuführen.

Voraussichtlich wird sich an die Säule ein Gebiet anschließen, in dem die Temperatur zwar abnimmt, das sich aber sonst noch ähnlich wie die Säule verhält. Insbesondere wird man dort die Raumladung noch vernachlässigen können, so daß $n_e \approx n_i$ ist. Wegen der größeren Beweglichkeit der Elektronen wird der Strom im wesentlichen ein Elektronenstrom sein.

Die Temperaturverteilung wird sich aus der Wärmeleitung ergeben, die Feldstärke wird gegen die Kathode hin ansteigen, um bei geringerer Elektronendichte noch die gleiche Stromdichte zu bewirken. Das Gebiet, das nach diesem Schema behandelt werden kann, wollen wir als *Wärmeleitungsgebiet* bezeichnen.

Das Wärmeleitungsgebiet.

So naheliegend die Annahme der Existenz des Wärmeleitungsgebietes ist, so wenig gibt es für sie eine direkte experimentelle Bestätigung ¹⁾. Um uns eine so gut wie möglich gesicherte Kenntnis dieses Gebietes zu verschaffen, haben wir als Beispiel einen bestimmten Lichtbogen durchgerechnet. Damit kann zwar nicht gezeigt werden, daß alle Lichtbögen sich ähnlich verhalten, sondern nur, daß es Lichtbögen gibt, die ein ähnliches Gebiet besitzen. Wir können auch die Eigenschaften etwas genauer studieren.

Als Beispiel wählen wir einen Quecksilberhochdruckbogen [Quecksilberhöchstdrucklampe Hg B 500 ²⁾] mit einer Stromstärke von 6 Amp., der einen Kanalquerschnitt von 0,035 cm² besitzt. Der Säulengradient beträgt 170 Volt pro cm, die Stromdichte 171 Amp. pro cm². Die Säulentemperatur kann mit 8000° K angesetzt werden. Als wirksame Ionisierungsspannung nehmen wir 9 Volt und als wirksame Anregungsspannung 8 Volt an. Der Druck ist 35 Atm.

Wir werden uns zunächst einigermaßen vertrauenswürdige Werte der Konstanten b_e , D_e , b_i und α verschaffen. Die Temperatur ersetzen wir durch

$$T = \frac{eV_i}{k} \vartheta = 1,04 \cdot 10^5 \cdot \vartheta,$$

wobei sich für die Säule $\vartheta_s = 0,077$ ergibt.

Aus der Bedingung (4b) erhalten wir durch vernachlässigen von b_i gegen b_e für b_e den Wert 17,5 in der Säule selbst. Die Trägerdichte in der Säule errechnet sich aus der Sahaschen Gleichung zu $n_s = 3,59 \cdot 10^{17}$.

¹⁾ Hinweise kann man in den Ergebnissen von H. Witte, ZS. f. Phys. **88**, 415, 1934 erblicken. Die Abkühlung des Bogengases von den Elektroden während der Dunkelpause einer Wechselstromentladung, wie sie von J. Kern (ZS. f. Phys. **114**, 552, 1939) beobachtet wurde, kann hingegen nicht als Hinweis auf die Existenz des Wärmeleitungsgebietes in stationär brennenden Bögen gewertet werden. — ²⁾ R. Rompe u. W. Thouret, ZS. f. techn. Phys. **17**, 377, 1936; **19**, 352, 1938. Wir wählen dieses Beispiel, um sicher zu sein, daß chemische Vorgänge den Ablauf des Kathodenmechanismus nicht beeinflussen. Auf eine derartige Möglichkeit ist von A. v. Engel hingewiesen worden (Naturwissensch. **23**, 305, 1935).

Die Elektronenbeweglichkeit bei tieferen Temperaturen gewinnen wir, indem wir sie der Wurzel aus der Temperatur proportional setzen. Die Beweglichkeit ist nämlich an sich dieser Wurzel indirekt proportional, die Gasdichte nimmt aber mit der Temperatur ab.

Den Koeffizienten der Wärmeleitung errechnen wir aus der Zähigkeit nach der bekannten Beziehung:

$$\kappa = \eta \cdot c.$$

Über die Zähigkeit stehen nur Messungen bis etwa 600° C zur Verfügung, die wir mit Hilfe der Formel von Sutherland extrapolieren müssen. Die Extrapolation ist sehr groß. Wir hoffen aber, daß unsere Werte einigermaßen zutreffen, da eine Abänderung der Sutherlandschen Konstanten gerade bei hoher Temperatur wenig ausmacht ¹⁾.

Den Diffusionskoeffizienten der Elektronen gewinnen wir aus der Beziehung

$$D_e = b_e \frac{kT}{e} = b_e \cdot V_i \cdot \vartheta.$$

Die Beweglichkeit der Ionen errechnen wir aus der von Scherzer ²⁾ angegebenen Formel

$$b_i = \frac{e \lambda}{\sqrt{3 M E_a}},$$

(M Ionenmasse, E_a Anregungsarbeit)

bei der die Influenz auf neutrale Atome und die Umladung der Ionen berücksichtigt ist.

Die Werte der Konstanten (D_e, b_e, b_i, κ) sind in der Figur 1 gegen ϑ aufgetragen.

Die Durchführung der numerischen Integration der Gleichungen (1a bis 7a) führt zu folgendem Ergebnis: Von der Säulentemperatur $\vartheta_s = 0,077$ bis $\vartheta = 0,045$, was einer Temperatur von 4,700° K entspricht, hat die Entladung tatsächlich genau die Eigenschaften, die wir von dem Wärmeleitungsgebiet erwarten. Der Ionenstrom macht noch nicht 1 % des Gesamtstroms aus. Die Elektronendichte ist auch bei den tiefsten Temperaturen nur um wenige Prozente kleiner als die Ionendichte. Der kleine Unterschied allerdings reicht aus, um die Feldstärke bedeutend zu

¹⁾ Die Wärmeleitungsvergrößerung infolge Ionisation, auf deren Bedeutung für die Energiebilanz der Hg-Hochdrucksäule kürzlich von R. Rompe u. P. Schulz (ZS. f. Phys. **113**, 10, 1939) hingewiesen wurde, ist in dem Glied $V_i \operatorname{div} i_i$ der Gleichung (6, 6a) enthalten. — ²⁾ O. Scherzer, Arch. f. Elektrotechn. **33**, 207, 1939. Gleichung (3).

verändern. Sie wächst von dem Säulengradienten von 170 Volt pro cm auf 31 900 Volt pro cm, d. i. auf den 188 fachen Wert. Auf eine freie Weglänge der Elektronen in der Feldrichtung kommt dann bei $\vartheta = 0,045$ ein Potentialabfall von größenordnungsmäßig 1 Volt. Das Wärmeleitungsgebiet erstreckt sich über einen räumlichen Bereich von 0,0055 cm, nimmt also ungefähr 700 freie Weglängen (der Atome) in Anspruch. Zur Überbrückung dieses Gebietes werden 7,24 Volt benötigt, also 6,30 Volt mehr,

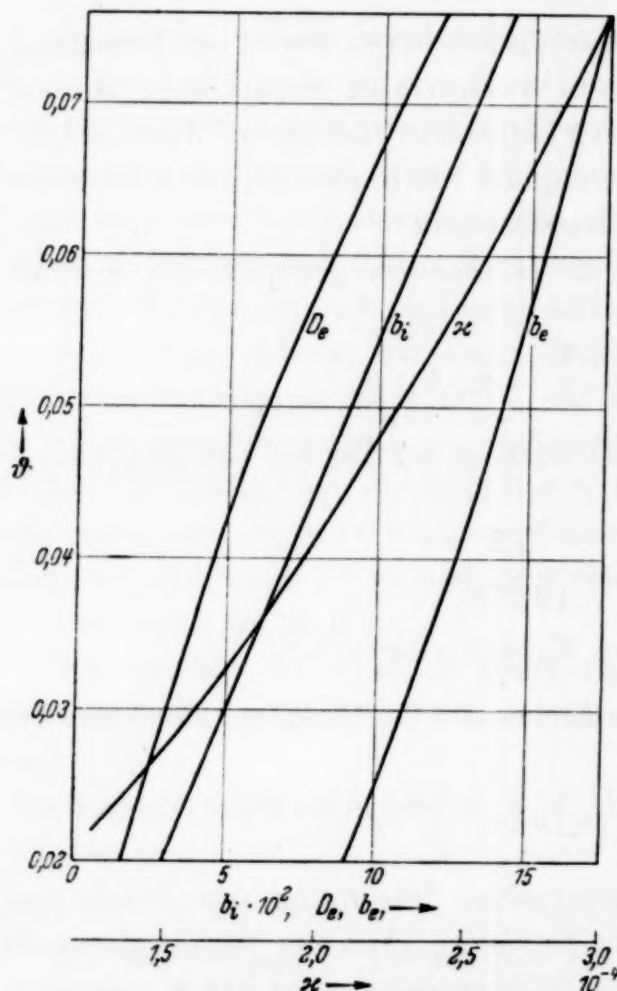


Fig. 1. Werte der Konstanten: D_e , b_e , b_i , α in Abhängigkeit von der Temperatur.

und der Ionenstrom steigt ein wenig an. Die sich andeutende Änderung ist bei einer Temperatur von $\vartheta = 0,042$, also 100° tiefer, im wesentlichen vollzogen. Die Elektronendichte ist klein geworden, die Ionendichte erheblich angestiegen, der Ionenstrom ist bedeutend, vielleicht schon überwiegend, kurz es hat sich alles grundlegend geändert.

Das Wärmeleitungsgebiet reicht also von $\vartheta = 0,077$ bis $\vartheta = 0,043$, hat eine Ausdehnung von etwa 0,0055 cm und erfordert eine Spannung von etwa 8,8 Volt, während die Säule für die gleiche Strecke nur 0,90 Volt

als die Säule brauchen würde (0,94 Volt). Nicht ohne Interesse ist die Größe des Elektronendiffusionsstromes, der gegen die Kathode fließen würde, und der durch das elektrische Feld zurückgehalten wird. Er erreicht fast den Wert der Stromdichte, so daß die Hälfte der Feldstärke zur Verhinderung der Diffusion dient.

In dem Temperaturgebiet zwischen $\vartheta = 0,045$ und 0,043 (4700 bis 4500° K), das allerdings nur eine Ausdehnung von $3,5 \cdot 10^{-5}$ cm hat (nur wenige, ~ 6 , freie Weglängen), machen sich nun Anzeichen einer Umordnung der Verhältnisse bemerkbar. Die Ionendichte steigt auf $\frac{4}{3}$ der Elektronendichte, genauer gesagt, sie fällt viel weniger als diese mit der Temperatur ab.

Die Feldstärke verdoppelt sich

brauchen würde. Es trägt also zum Kathodenfall mit 7,9 Volt bei. Man muß bei all dem bedenken, daß das Wärmeleitungsgebiet gegen die Säule nicht scharf abgegrenzt ist.

Das Gebiet der Umordnung selbst kann mit unserer numerischen Rechnung nicht mehr richtig erfaßt werden. Alle Größen ändern sich schon im Bereich einer freien Weglänge so stark, daß unsere Näherungsmethode zu langsam konvergiert, außerdem sind die Voraussetzungen für die Bewegungsgesetze (4) und (5) und die Sahasche Gleichung (7), die bereits am kathodenseitigen Ende des Wärmeleitungsgebietes fraglich sind, gar nicht mehr erfüllt.

Zuerst wollen wir qualitativ feststellen, was bei der Umordnung vor sich geht. Dieses Gebiet gibt nach der Säule den ganzen Strom als Elektronenstrom, nach der Kathode hin den ganzen Strom als Ionenstrom ab, da auf der kathodischen Seite ja kaum noch Elektronen vorhanden sind (wenn die Kathode nichts emittiert). Alle diese Träger müssen in dem Umordnungsgebiet erzeugt werden, weshalb wir es Ionisationsgebiet nennen werden.

An dem kathodenseitigen Ende des Wärmeleitungsgebietes, wo über eine Elektronenweglänge in der Feldrichtung bereits 1 Volt liegt, geht das Bewegungsgesetz für die Elektronen allmählich in die Form

$$i_e = e n_e \cdot k_e \sqrt{\mathfrak{E}}$$

über. Auch die Sahasche Gleichung wird nicht mehr gut gelten, da im Feld die Elektronen nun schon größere Geschwindigkeiten erhalten und deshalb eine zusätzliche Ionisation eintritt. Dies bewirkt, daß der Übergang vom Wärmeleitungsgebiet ins Ionisationsgebiet schon bei etwas höheren Temperaturen erfolgt und sich nicht so schroff vollzieht, wie es nach unserer Rechnung scheinen könnte. Dies würde man aber auch allein aus Stetigkeitsbetrachtungen schon schließen.

Das Ionisationsgebiet.

Was auch immer im Ionisationsgebiet passiert, auf alle Fälle muß die Energiebilanz (6) erfüllt sein. Das Strahlungsglied kann vernachlässigt werden, da es gegen $\mathfrak{E} \cdot i$ klein ist. Dann kann man die Gleichung einmal integrieren und erhält

$$-i \Delta V + \Delta \left(\kappa \frac{dT}{dx} \right) - V_i \cdot i = 0. \quad (6c)$$

Die Stromleistung setzt sich zusammen aus der Energie, die zur Trägererzeugung benötigt wird, und dem Überschuß des Wärmestroms, der zur

Kathode abfließt, über den, der von der Säule zufließt. Da sich die Umordnung in einem engen Temperaturintervall vollzieht, wird man annehmen dürfen, daß der Wärmestromzuwachs klein ist gegen den Energiebedarf der Trägererzeugung. Dann liefert aber (6c) ein sehr einfaches Resultat:

$$\Delta V = -V_i.$$

Der Spannungsbedarf des Ionisierungsgebiets ist gleich der wirksamen Ionisierungsspannung des Gases bzw. etwas größer. Die räumliche Ausdehnung des Ionisationsgebietes abzuschätzen, sehen wir im Augenblick keine Möglichkeit. Sie muß zwischen einigen und 50 freien Weglängen (der Atome) liegen.

An das Ionisationsgebiet muß sich kathodenseitig eine Zone anschließen, in welcher die Ionen zur Kathode gebracht werden, also ein Raumladungsgebiet, ähnlich wie es sich vor einer negativen Sonde in einem Plasma ausbildet, oder wie wir es auch im Fallraum einer Glimmentladung vor uns haben.

Das Raumladungsgebiet.

Im Raumladungsgebiet vernachlässigen wir die noch vorhandenen Elektronen. Dies hat eine wesentliche Vereinfachung der Gleichungen (1 bis 7) zur Folge. Alle auf die Elektronen allein bezüglichen Gleichungen interessieren überhaupt nicht. Wegen der hohen Feldstärke kann auch die Ionendiffusion gegen die Bewegung im Feld vernachlässigt werden, was wir schon oben hervorhoben. Es verbleiben einfach die Beziehungen:

$$\mathcal{E} = -\frac{dV}{dx}, \quad (1d)$$

$$i_i = i, \quad (2d)$$

$$\frac{d\mathcal{E}}{dx} = -\frac{4\pi e}{\epsilon} n_i, \quad (3d)$$

$$i = b_i n_i e \mathcal{E}, \quad (5d)$$

$$\mathcal{E} \cdot i + \frac{d}{dx} \left(\kappa \frac{dT}{dx} \right) = 0. \quad (6d)$$

Die Randbedingungen an der Kathode haben wir bereits formuliert. Für den Übergang zwischen Ionisationsgebiet und Raumladungsgebiet setzen wir

$$V = V_1 - V_i,$$

wo V_1 den Spannungsbedarf des Wärmeleitungsgebietes darstellt. Außerdem machen wir die sonderbar erscheinende Annahme, daß an dieser

Stelle (x_2) sowohl die Feldstärke wie auch der Temperaturgradient verschwindet. Wir wollen damit ausdrücken, daß beide Größen im Raumladungsgebiet schnell Werte annehmen, die viel größer als an dieser Grenze sind.

Eliminieren von n_i ergibt

$$\frac{8 \pi i}{\varepsilon b_i} = \frac{d}{dx} \mathfrak{E}^2 \quad (9)$$

und nach Integration

$$\mathfrak{E}^2 = \frac{8 \pi i}{\varepsilon b_i} (x - x_2) = \frac{8 \pi i}{\varepsilon b_i} \xi; \quad \mathfrak{E} = \left(\frac{8 \pi i}{\varepsilon b_i} \xi \right)^{1/2}.$$

Eine nochmalige Integration führt zu

$$U = V_1 - V_i - V = \frac{2}{3} \left(\frac{8 \pi i}{\varepsilon b_i} \right)^{1/2} \xi^{3/2}. \quad (10)$$

Aus Gleichung (6d) erhalten wir

$$U i = - \kappa \frac{dT}{dx} = - \kappa \frac{dT}{d\xi}.$$

Setzt man hier für U seinen Wert ein, so entsteht

$$- \frac{dT}{d\xi} = \frac{2 i}{3 \kappa} \left(\frac{8 \pi i}{\varepsilon b_i} \right)^{1/2} \xi^{3/2}$$

und

$$T - T_2 = \frac{4 i}{15 \kappa} \left(\frac{8 \pi i}{\varepsilon b_i} \right)^{1/2} \xi^{5/2}. \quad (11)$$

Nun kann man noch aus (10) und (11) ξ eliminieren und bekommt

$$U^5 = \frac{\pi \cdot 2^2 \cdot 5^2 \cdot \kappa^3}{3^2 \varepsilon b_i} i^{-2} (T_K - T_2)^3. \quad (12)$$

Bei den Integrationen ist allerdings vorausgesetzt, daß b_i und x temperaturunabhängig sind. Bei numerischen Rechnungen könnte man leicht die geringfügige Temperaturabhängigkeit berücksichtigen.

Als erstes wollen wir uns über die Größenordnung der Feldstärke, des Spannungsbedarfs und der Dicke des Raumladungsgebietes orientieren. Wir greifen zu diesem Zweck wieder auf den Quecksilberbogen zurück. Für diesen würde zur Überbrückung des Temperaturgebietes von 4000 bis 20000 K ein Raumladungsgebiet von etwa $5,8 \cdot 10^{-5}$ cm, das sind 50 freie Weglängen, und eine Spannung von 81 Volt nötig sein. An der Kathode würde sich eine Feldstärke von $2,1 \cdot 10^6$ Volt/cm einstellen.

Mit dem Spannungsbedarf für das Ionisations- und Wärmeleitungsgebiet würde sich ein Kathodenfall von etwa 100 Volt herausbilden. Das Temperaturgebiet von 4000 bis 4500° wurde hierbei als Ionisationsgebiet angesetzt.

Diese Zahlen sind nicht unvernünftig. Der Kathodenfall ist nur etwa zehnmal größer herausgekommen als er wirklich ist. Wenn man bedenkt, daß ja auch leicht 10^6 Volt oder etwas ähnliches hätte herauskommen können, ist das Resultat nicht schlecht.

Ein Grund zur Besorgnis liegt noch in dem Bewegungsgesetz (5d). Bei hohen Feldstärken muß man eher mit dem Gesetz

$$i = k_i n_i e \sqrt{\mathcal{E}}; \quad k_i = \sqrt{\frac{2}{\pi} \frac{e \lambda \cdot 10^7}{M}} \quad (5e)$$

bzw. mit einem Übergang von (5d) nach (5e) rechnen. Wir wollen diese Besorgnis zerstreuen, indem wir eine entsprechende Rechnung auch mit der Formel (5e) durchführen, und erhalten:

$$U = (T_K - T_2)^{5/2} \cdot \frac{2^{17/2} \pi^{1/2} \kappa^{5/2}}{5^{3/2} e^{1/2} k_i^{1/2}} i^{-3/2}. \quad (12e)$$

Setzt man wieder die Werte für den Quecksilberbogen ein, so beansprucht das Raumladungsgebiet eine Spannung von 68 Volt und eine Dicke von $7,2 \cdot 10^{-5}$ cm. Diese Zahlen weichen nicht sehr stark von den Werten ab, die das Gesetz (5d) lieferte.

Querstabilität, radiale Einschnürung, Brennfleckbildung.

Wir wollen nun nach den Gründen dafür suchen, weshalb der Kathodenfall zu groß ausfällt. Man könnte zunächst denken, daß bei der Ungenauigkeit unserer Kenntnis der Konstanten (nicht einmal die Stromdichte ist bei der Unsicherheit der Kanalgröße genau bekannt) keine bessere Übereinstimmung verlangt werden könne. Eine Abschätzung zeigt aber, daß U nicht sehr empfindlich gegen eine erhebliche Abänderung aller unsicheren Größen ist und daß also noch andere Ursachen für den zu großen Wert des Spannungsbedarfs im Raumladungsgebiet vorhanden sein müssen. Auch die Unsicherheit des Ionenbewegungsgesetzes kann man nicht für den zu hohen Kathodenfall verantwortlich machen, da beide in Frage kommenden Gesetze ähnliche Ergebnisse liefern. Ein Teil des Fehlers rührt von den Übergangsbedingungen her, die wir zwischen Raumladungsgebiet und Ionisationsgebiet angenommen haben (verschwindende Feldstärke und Temperaturgradient), aber auch dies kann nicht viel ausmachen. Die wirkliche Ursache der zu hohen Spannung liegt darin, daß die kathodischen Entladungsgebiete,

genau gesagt, das Raumladungsgebiet, keine Querstabilität zeigen, sondern durch Verkleinerung der Querausdehnung die benötigte Spannung erniedrigen können.

Die Gleichungen (12) und (12e) zeigen, daß mit wachsender Stromdichte der Spannungsbedarf des Raumladungsgebietes sinkt. Es hat also eine fallende Charakteristik. Infolgedessen, und das ist das Entscheidende, wird sich das Raumladungsgebiet radial kontrahieren, an der Kathode einen Brennfleck ausbilden und dadurch den Spannungsbedarf vermindern.

Wird durch radiale Zusammenziehung die Stromdichte erhöht, so nimmt zugleich die Dicke des Raumladungsgebietes ab, wie man am besten sieht, wenn man Gleichung (11) nach ξ auflöst. Man erhält

$$\xi^5 = \frac{32 \cdot 5^2 \kappa^2 (T_K - T_2)^2 \varepsilon b_i}{2^7 \pi i^3}. \quad (13)$$

Die Feldstärke an der Kathode andererseits erhöht sich nach der Formel

$$\mathfrak{E}_K^5 = \frac{16 \cdot 3 \cdot 5 \pi^2 i \kappa}{\varepsilon^2 \cdot b_i^2} (T_K - T_2). \quad (14)$$

Die Spannungseinsparung durch Einschnürung nach Gleichung (12) ist recht wirksam. Die Spannung ist der $4/5$ -Potenz des Durchmessers umgekehrt proportional. Durch Einschnüren auf ein Zehntel des Durchmessers¹⁾ würde der Spannungsbedarf des Raumladungsgebietes unserer Quecksilberentladung auf 12,9 Volt sinken, die Kathodenfeldstärke auf $5 \cdot 10^6$ Volt steigen und die Dicke auf $3,7 \cdot 10^{-6}$ cm, d. i. etwa eine freie Weglänge, schrumpfen. Die Stromdichte würde dabei auf 17000 Amp./cm² ansteigen, also Werte annehmen, wie sie für nichtthermische Bogenkathoden durchaus bekannt sind.

Nehmen wir für die Beweglichkeit der Ionen das Wurzelgesetz (5e) an, so erhalten wir statt (13) und (14) die Formeln

$$\xi = \frac{(T_2 - T_K)^{3/5} \kappa^{3/5} 5^{3/5} \varepsilon^{1/5} k_i^{1/5} 2^{7/5}}{3 \pi^{1/5} i^{3/5}}, \quad (13 e)$$

$$\mathfrak{E}_K = \frac{2^{3/5} 5^{1/5} \pi^{1/5} \kappa^{1/5} (T_2 - T_K)^{1/5} i^{1/5}}{\varepsilon^{1/5} k_i^{1/5}}. \quad (14 e)$$

Der Spannungsbedarf ist nach (12e) der $3/4$ -Potenz des Entladungsdurchmessers proportional. Bei Kontraktion auf $1/10$ des Durchmessers würde über dem Raumladungsgebiet statt 68 Volt nur eine Spannung von 12 Volt liegen. Die Dicke würde sich auf $5,5 \cdot 10^{-6}$ cm, das sind eine bis zwei Weg-

¹⁾ Das entspricht etwa den tatsächlichen Verhältnissen, welche bei der unserer Berechnung zugrunde gelegten Hg-Höchstdruckentladung auftreten.

längen, reduzieren. Man sieht, daß es ziemlich unerheblich ist, mit welchem Bewegungsgesetz wir rechnen, da doch in beiden Fällen fast dasselbe Resultat herauskommt.

Einfluß der Kontraktion auf das Wärmeleitungsgebiet.

Wir wollen jetzt feststellen, wie die Zusammenziehung auf die beiden anderen Entladungsgebiete wirkt. Das Ionisierungsgebiet sollte immer die Ionisierungsspannung erfordern, unabhängig von der Größe der Stromdichte. Für das Wärmeleitungsgebiet vereinfachen wir nach den Ergebnissen der numerischen Rechnung und unter Vernachlässigung der Strahlung das Gleichungssystem auf:

$$\mathfrak{E} = -\frac{dV}{dx}, \quad (1f)$$

$$i = e b_e n \mathfrak{E} + e D_e \frac{dn}{dx}, \quad (4f)$$

$$\mathfrak{E} i + \frac{d}{dx} \left(\kappa \frac{dT}{dx} \right) = 0. \quad (6f)$$

Die Integration von (6f) gibt

$$iV = \kappa \frac{dT}{dx}$$

und

$$\frac{d}{dx} = \frac{iV}{\kappa} \frac{d}{dT}.$$

Hierdurch geht (4f) über in

$$i = -\frac{iV b_e e}{\kappa} n \frac{dV}{dT} + e \frac{D_e iV}{\kappa} \frac{dn}{dT}, \quad (15)$$

und wenn wir

$$\frac{dn}{dT} = \frac{dn}{d\vartheta} \cdot \frac{d\vartheta}{dT} = \frac{nk}{2\vartheta^2 e V_i}; \quad D_e = b_e V_i \vartheta$$

einsetzen, nach einfacher Umformung

$$\frac{dV}{d\vartheta} = \frac{V_i}{2\vartheta} - \frac{\kappa V_i}{k b_e n}. \quad (16)$$

Dies ist eine Beziehung zwischen Temperatur und Spannung allein, die die Stromdichte nicht enthält. Für den Spannungsbedarf spielt es also keine Rolle, ob das Wärmeleitungsgebiet sich kontrahiert oder nicht. Bei einer Kontraktion erhöht sich zwar die Feldstärke, in gleichem Maße wird aber die zu einem Temperaturintervall $d\vartheta$ gehörige Schicht dünner.

Von sich aus also bewirkt das Wärmeleitungsgebiet keine Kontraktion, es widersetzt sich aber auch einer solchen nicht. Damit kommen wir zu der Erkenntnis, daß gerade in diesem Gebiet der Übergang von dem Säulendurchmesser, der sich entsprechend dem in der Säule ablaufenden Mechanismus einstellt, zu dem kleineren Durchmesser, der sich für das Raumladungsgebiet ausbildet, stattfindet. Die Kontraktion findet also nicht erst im Raumladungsgebiet selbst statt.

Wie wir schon bemerkten, sind am kathodenseitigen Ende des Wärmeleitungsgebietes auch ohne Kontraktion die Feldstärken schon so groß, daß die Elektronentemperatur sich über die Gastemperatur erhebt und zusätzliche Ionisation durch die Elektronen eintritt, die Trägerdichte also größer wird als der Sahaschen Gleichung entspricht. Das Ionisationsgebiet dringt also in das Wärmeleitungsgebiet ein. Dies wird durch die Kontraktion, durch die die Feldstärke noch weiter erhöht wird, verstärkt. Bei beträchtlicher Kontraktion geht das Ende des Wärmeleitungsgebietes im Ionisationsgebiet auf, und ein Teil des Spannungsbedarfs des Wärmeleitungsgebietes kann auf das Ionisationsgebiet angerechnet werden. Auf diesem Umweg bewirkt die Kontraktion des Wärmeleitungsgebietes eine kleine Spannungseinsparung, die aber nicht sehr gegen die Einsparung im Raumladungsgebiet ins Gewicht fällt.

Daß die Kontraktion die Erzielung einer hohen Stromdichte im Raumladungsgebiet bezweckt und nicht eine möglichst hohe lokale Erhitzung der Kathode, geht aus folgender experimentellen Tatsache hervor: Bei geeigneter Gestaltung der Elektroden, etwa wenn ihr Durchmesser mit dem des Entladungsraumes vergleichbar und die Oberfläche plan ist, wirkt sich die Kontraktionsbestrebung bei hoher Gesamtstromstärke in einer Gabelung der Entladung in einzelne Zweige aus. Dies ist an Quecksilberentladungen bei hohen Drucken (25 Atm.) und bei hohen Stromstärken (34 Amp.) (Elektrodendurchmesser = Entladungslänge = 4 mm) beobachtet worden. Auch an der Anode von Kohlelichtbögen tritt die Gabelung auf und ist nach Mannkopf und Steiner¹⁾ wahrscheinlich die Ursache des Lummerphänomens.

Jetzt wäre zu erörtern, wie weit die Kontraktion des Raumladungsgebietes fortschreitet und was ihr schließlich eine Grenze setzt. Daß der Entladungsdurchmesser auf Null zusammenschrumpft, wird durch mancherlei Umstände verhindert. Unter ihnen muß man auch berücksichtigen, daß

¹⁾ Vorgetragen auf der Gauvereinstagung Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 4. und 5. Februar 1939 in Hamburg.

bei wirklichen Bögen immer eine gewisse Kathodenemission vorhanden ist. Da wir diesen Umstand sowieso als dritte Näherung erörtern wollten, werden wir die Frage, wodurch die Kontraktion stabilisiert wird, noch etwas zurückstellen.

Einfluß der Elektronenemission der Kathode.

Wir betrachten jetzt eine Kathode, an deren Oberfläche der Ionenstrom den Bruchteil λ und der Elektronenstrom den Bruchteil $1 - \lambda$ des Gesamtstroms decke.

Durch die Kathodenemission wird der Spannungsbedarf des Raumladungsgebietes verkleinert, wobei folgende drei Umstände mitspielen. Erstens vermindern die Elektronen die Raumladung. Diese Wirkung können wir aber als geringfügig vernachlässigen. Zweitens erfordert der kleinere Ionenstrom eine kleinere Trägerdichte und damit auch kleinere Raumladung. Drittens schließlich muß man berücksichtigen, daß die Elektronen im Raumladungsgebiet neue Träger erzeugen. Wenn wir von der Trägererzeugung absehen könnten, so würden einfach im Raumladungsgebiet anstatt des Bewegungsgesetzes (5d) bzw. (5e) die Gesetze

$$\lambda i = b_i n_i e \mathfrak{E}; \quad (5g) \qquad \lambda i = k_i n_i e \sqrt{\mathfrak{E}} \quad (5h)$$

treten. Ohne neue Rechnung können wir unsere Formeln (12, 13, 14) und (12e, 13e, 14e) korrigieren, indem wir immer b_i und k_i durch b_i/λ und k_i/λ ersetzen. Es ergibt sich dann

$$U = \frac{\pi^{1/2} 2^{2/5} 5^{2/5} \kappa^{3/5} (T_k - T_2)^{3/5}}{3^{3/5} \varepsilon^{1/5} b_i^{1/5} i^{2/5}} \lambda^{1/5}. \quad (12g)$$

$$U = \frac{2^{17/5} \pi^{1/4} \kappa^{5/5} (T_k - T_2)^{5/5}}{5^{3/5} i^{3/5} \varepsilon^{1/5} k_i^{1/5}} \lambda^{1/4}. \quad (12h)$$

Jetzt wollen wir uns die Frage vorlegen, ob die Spannungsersparnis durch Emission mit der durch Kontraktion vergleichbar ist, oder ob sie neben jener nur eine kleine Rolle spielt. Wir stellen uns also vor, daß keine Kontraktion stattfindet und untersuchen, wieviel die Spannung durch Emission heruntergedrückt werden kann. Wenn die Hälfte des Stromes von der Kathode emittiert würde, würde das die Spannung des Raumladungsgebietes um 13 %, wenn 90 % emittiert wird, um 37 % senken. Nimmt man für die Ionenbewegung das Wurzelgesetz (5e), so würde man 16 bzw. 44 % Spannungsherabsetzung erreichen. Um die Spannung auf die tatsächlichen

Werte des Kathodenfalles herunterzusetzen, müßte die Elektronenemission 99,99 % und darüber betragen. Solche Emissionen sind aber ganz undiskutabel, da ja der Ionenstrom die Energie für den Elektronenaustritt liefern muß.

Bei diesen Abschätzungen ist aber nun noch die mögliche Trägererzeugung durch die Elektronen im Raumladungsgebiet vernachlässigt. Dieser Einfluß ist etwas undurchsichtig. Würden tatsächlich über dem Raumladungsgebiet 70 bis 80 Volt liegen, so würde man mit einer beachtlichen Ionisierung durch die emittierten Elektronen rechnen müssen. In dem Maße jedoch, als die Spannung durch Kontraktion oder Emission erniedrigt wird, wird die Trägererzeugung zurückgehen. Außerdem ist zu beachten, daß Träger, die erst in den kathodenfernen Teilen des Raumladungsgebietes entstehen, an der Spannung nicht mehr viel ausmachen. Sie würden nur die Wirkung haben, daß das Ionisationsgebiet und das Raumladungsgebiet etwas ineinander verfließen, und daß die Elektronen des Ionisationsgebietes z. T. einen anderen Ursprung haben.

Wir können aber auch eine rohe zahlenmäßige Abschätzung für unser Beispiel des Quecksilberbogens vornehmen. Wenn keine Kontraktion stattfände, das Raumladungsgebiet also einen Spannungsbedarf von 80 Volt und eine Dicke von $5,8 \cdot 10^{-6}$ cm hätte, würde ein von der Kathode emittiertes Elektron etwa zwei Trägerpaare erzeugen, wie man aus den Daten über die differentielle Ionisierung schließen kann. Eines der Sekundärelektronen würde ein Tertiärelektron hervorbringen. Für jedes emittierte Elektron müßten also auf die Kathode drei Ionen auftreffen. Der Faktor λ könnte also nicht kleiner als 0,75 sein.

Wir teilen jetzt das Raumladungsgebiet in drei Teile, λ hat an der Kathode den Wert mindestens $\lambda = 0,75$ und sinkt im ersten Teilgebiet auf etwa 0,5. Mit diesem Wert beginnt das zweite Teilgebiet, in dem λ auf Null absinkt. Im dritten Teilgebiet ist $\lambda = 0$. Diese ohne Emission zum Raumladungsgebiet gehörige Zone ist mit Emission dem Ionisationsgebiet zuzurechnen und gibt keinen Beitrag mehr zur Spannung. Im ersten Teilgebiet, das von der Spannung etwa 45 bis 50 % erfordert, setzen wir im Mittel $\lambda = 0,625$, im zweiten Teilgebiet mit einem Spannungsanteil von etwa 35 % haben wir etwa $\lambda = 0,25$, während wir das dritte Teilgebiet, das ohne Emission etwa 15 bis 20 % der Spannung trägt, ganz weglassen. Durch diesen Überschlag kommen wir zu dem Ergebnis, daß durch Kathodenemission und durch die durch die Elektronen erzeugten Sekundärelektronen der Spannungsbedarf des Raumladungsgebiets nicht auf unter 65 % seines

Wertes herabgesetzt werden könnte, wenn keine Kontraktion einträte. Wir bekämen also für unseren Quecksilberbogen immer noch ungefähr 50 Volt heraus.

Die Ursache des niedrigen Spannungsbedarfs des Raumladungsgebietes ist also nicht die Elektronenemission der Kathode, sondern die Kontraktion des Bogens. Wir sind also berechtigt, in der zweiten Näherung die Kontraktion zu berücksichtigen und die Emission erst in der dritten. Nicht zweckmäßig wäre es, die Emission als erste Näherung zu nehmen, d. h. zum Ausgangspunkt der Überlegung zu machen.

Es fragt sich jetzt, was die Emission noch für eine Rolle spielt, nachdem durch die Kontraktion die Spannung des Raumladungsgebietes bereits reduziert ist. Da das Raumladungsgebiet dann nur noch wenige Weglängen (der Atome) dick und die Spannung nicht groß ist, kann man sicher die sekundären Elektronen vernachlässigen. Die Emission setzt dann gemäß (12g) bzw. (12h) die Spannung noch etwas mehr herunter. Sie vermindert außerdem auch den Spannungsbedarf des Ionisationsgebietes etwa proportional ihrem Anteil am Gesamtstrom, da dann ja nicht mehr so viel Träger dort erzeugt werden müssen. Außerdem bringen die Elektronen schon einen Teil der zur Trägerbildung nötigen Energie aus dem Raumladungsgebiet mit.

Das Ergebnis ist, was die Spannung anbetrifft, daß das Ionisationsgebiet etwa die halbe Ionisierungsspannung (bei 50 % Emission), das Wärmeleitungsgebiet weniger als die halbe Ionisierungsspannung, da es teilweise mit dem Ionisationsgebiet zusammenfließt, und das Raumladungsgebiet einen von der Kontraktion abhängigen Anteil im Betrag von mehreren Volt benötigt ¹⁾.

Die Stabilisierung der Kontraktion.

Jetzt bleibt uns noch die Frage übrig, was der Kontraktion schließlich eine Grenze setzt. Hier sind sicher eine Anzahl von Umständen zu berücksichtigen, die bei verschiedenen Bögen mehr oder weniger ausschlaggebend sind.

¹⁾ Der gesamte Kathodenfall sollte nach dieser Überlegung etwa 1 bis 1,5 der Ionisierungsspannung des die Entladung tragenden Gases ausmachen. Das steht in brauchbarer Übereinstimmung mit der experimentellen Erfahrung, wenn man sich die Genauigkeit der Bestimmung des Kathodenfalles eines Bogens vergegenwärtigt. S. hierzu die auf S. 180 zitierte Literatur.

Die Ursache der Spannungserniedrigung durch die Kontraktion ist, daß die hohe Temperatur durch erhöhten Energieumsatz näher an die Kathode herangeführt wird, das Raumladungsgebiet also dünner wird. Wenn aber die Dicke schon auf einige wenige Weglängen gesunken ist, wird die Stromleistung nicht mehr vollständig von den Ionen an die neutralen Atome abgegeben, sondern z. T. als kinetische Energie direkt der Kathode zugeführt. (Bei größerer Schichtdicke geht die elektrische Energie zuerst in kinetische Energie der Ionen über, die sie an die Atome weitergeben, und wird erst durch diese im Vorgang der Wärmeleitung auf die Kathode übertragen.) Die Temperatur in unmittelbarer Nähe der Kathode bleibt hinter unserer Rechnung zurück. Die Spannungserniedrigung durch Kontraktion wird weniger wirksam. Ganz durchsichtig wird die Lage, wenn das Raumladungsgebiet nur noch die Dicke einer Weglänge hat. Der Temperatursprung T_k bis T_2 kann dann durch weitere Querkontraktion nicht auf eine noch dünnere Schicht zusammengedrängt werden. Beachtet man, daß für die Ionen dann auch ein anderes Bewegungsgesetz gilt, so kommt man für den Zusammenhang zwischen Spannung und Stromdichte auf die Langmuirsche Formel

$$i = \frac{\sqrt{2 \frac{e}{m}}}{9\pi} \frac{U^{3/2}}{\xi^2},$$

wo ξ konstant ist. Die Spannung wächst dann also wieder mit der Stromdichte.

An der Begrenzung der Kontraktion muß man wenigstens in manchen Fällen auch der thermischen Emission einen gewissen Anteil zubilligen. Durch Wärmeleitung wird die erhitzte Stelle auf der Kathode ausgebreitet und es werden deshalb auch Elektronen emittiert an Stellen, die von Ionen nicht getroffen werden. Das wirkt sich wie eine Expansion der Entladung aus.

Bögen mit sehr heißen Kathoden besitzen also aus mehreren Gründen eine geringere Kathodenstromdichte als Bögen mit kalten Kathoden. Nach den Formeln (12) und (13) nimmt die Spannung, wie auch die Dicke des nicht kontrahierten Raumladungsgebietes mit der Kathodentemperatur ab. Es ist also einerseits die Kraft kleiner, mit der die Kontraktion erfolgt, andererseits schrumpft die Raumladungsschicht schon eher auf eine Weglänge zusammen, womit die Kontraktion ihr Ende erreicht. Schließlich wirkt auch noch die Emission der Kontraktion entgegen.

Endlich muß unter den Vorgängen, die der Kontraktion Abbruch tun, noch die radiale Diffusion genannt werden, die um so mehr ins Gewicht fällt, je geringer der Durchmesser der kontrahierten Entladung gegenüber ihrer Dicke senkrecht zur Kathode ist.

Die anodischen Entladungsteile.

In der Nähe der Anode werden wir zunächst einmal ein Wärmeleitungsgebiet haben, in dem in brauchbarer Näherung die Gleichungen (1a) bis (7a) gelten. Der wesentliche Unterschied gegen das Kathodengebiet ist, daß die Elektronendiffusion der Wanderung im Feld gleichgerichtet ist. Eine numerische Rechnung für unseren Quecksilberbogen ergibt folgendes:

Das Wärmeleitungsgebiet erfordert etwa $\frac{2}{3}$ der Spannung wie an der Kathode. Der Unterschied kommt daher, daß an der Kathode Feld und Diffusion einander entgegenwirken, sich aber an der Anode unterstützen. Die Dicke des Gebietes ist, wenn man die Kontraktion nicht berücksichtigt, aus dem gleichen Grunde etwa 1,5mal größer. An das Wärmeleitungsgebiet schließt sich aber kein Ionisationsgebiet an, sondern gleich ein Raumladungsgebiet, in dem die Elektronendichte die Ionendichte überwiegt.

Unsere Überlegungen über das Raumladungsgebiet können wir nicht ohne weiteres von der Kathode auf die Anode übertragen. Erstens ist die Beweglichkeit der Elektronen viel größer, und zweitens, und das ist der Hauptgrund, geben die Elektronen ihre Energie nicht an das Gas ab, sondern behalten sie und bringen sie fast ungeschmälert zur Elektrode. Wir können also keine Gleichung aufstellen, die der Beziehung (6d) entspricht. Wir wollen den Extremfall behandeln, daß die neutralen Atome gar keine Energie aus der Stromleistung des Raumladungsgebietes beziehen. Dann gilt statt (6d) einfach

$$\frac{d}{dx} \left(\kappa \frac{dT}{dx} \right) = 0. \quad (6i)$$

Die Wärmestromdichte

$$j = -\kappa \frac{dT}{dx}; \quad \xi = \kappa \frac{T_2 - T_k}{j}$$

ist im Raumladungsgebiet konstant und die Dicke dieses Gebietes ihr umgekehrt proportional.

Wie auch immer das Bewegungsgesetz für die Elektronen aussehen möge, auf jeden Fall wird die benötigte Spannung mit der Dicke der Raumladungsschicht wachsen. Der Spannungsbedarf wird also absinken, wenn der Wärmestrom durch Kontraktion der Entladung im Wärmeleitungs-

gebiet (wo der Wärmestrom noch aus der Stromleistung gespeist wird) erhöht wird. Im Raumladungsgebiet selbst kann unter diesen Umständen die Kontraktion nicht mehr zustande kommen und sich auch nicht mehr verstärken. Im Gegenteil muß man wegen der radialen Wärmeleitung erwarten, daß im Raumladungsgebiet eher eine Gegenwirkung gegen die Kontraktion einsetzt.

Dieser letzte Gesichtspunkt verdient auch noch an der Kathode eine gewisse Beachtung. Wenn auch der Wärmestrom im kathodischen Raumladungsgebiet größtenteils aus diesem Gebiet selbst stammt, so wird doch auch ein Teil vom Wärmeleitungsgebiet gespeist. Dieser Anteil sucht also von sich aus eine Kontraktion der Entladung im Wärmeleitungsgebiet zu bewirken, so daß keine ernste Gefahr durch seine Vernachlässigung in unserer Rechnung entstehen kann.

Bonn, Institut für theoretische Physik.

Berlin, Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Wien.)

Die Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeiten *).

Von Wilhelm Prüger.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Dezember 1939.)

Jede (beim Siedepunkt) „verdampfende“ Flüssigkeitsoberfläche muß über die dem äußeren Druck entsprechende Siedetemperatur überhitzt sein. Ist diese Überhitzung $\Delta \vartheta = \vartheta_0 - \vartheta_s$ und das ihr entsprechende Druckintervall Δp , so kann die Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit [cm/sec] für kleine Δp , d. i. bei nicht allzu großen Belastungen, ausgedrückt werden durch den Proportionalitätsansatz: $\mu = K \cdot \Delta p$. Der so definierte Verdampfungskoeffizient (V. K.) K [cm/sec · mm Hg] ist die unter den gegebenen Umständen von Druck und Temperatur sowie insbesondere der Oberflächenbeschaffenheit der Flüssigkeit charakteristische Größe für die Geschwindigkeit der Dampfbildung aus der Flüssigkeit. Eine einfache Überlegung sowie Versuche ergeben, daß der für normale Drucke von Mache definierte und der nach der kinetischen Gastheorie für das Vakuum gültige V. K. sich nicht größenordnungsmäßig voneinander unterscheiden. Deshalb können auch Verdampfungsversuche bei normalen Drucken einen wenigstens größenordnungsmäßig richtigen Aufschluß über die den Verdampfungsmechanismus kennzeichnende Größe des Kondensationskoeffizienten (K. K.) f geben. Der K. K. ist definiert als das Verhältnis der Zahl der an einer Flüssigkeitsoberfläche kondensierenden zur Zahl der dort auftreffenden Dampfmolekeln. — Neue Versuche beim normalen Siedepunkt (nach dem Kondensations-Wägungsverfahren Maches mit einer neuen Methode der Oberflächentemperaturmessung) ergaben für Wasser einen V. K. von $270 \cdot 10^{-6}$ [cm/sec · mm Hg], was einem K. K. von 0,02 oder 2,0 % entspricht, während bei der dipollosen Flüssigkeit CCl_4 praktisch keine Dampfmolekeln an der Oberfläche reflektiert werden und f den gaskinetischen Maximalwert 1 erreicht. Weiter wird der „Glaseffekt“ Maches bestätigt, wonach beim Verdampfen von Wasser in Glasgefäßen der V. K. durch in der Wasseroberfläche gelöste Glasbestandteile stark herabgesetzt wird. — Entsprechend den obigen f - bzw. K -Werten betragen die bei nicht zu großen Belastungen auftretenden Oberflächenüberhitzungen bei Wasser einige $0,01^\circ$, bei CCl_4 etwa $0,001^\circ$. Die Versuche bestätigen die Vorstellung Bosnjaković', nach welcher die Temperatur von der Oberfläche gegen das Flüssigkeitsinnere zu in einer nur wenige 0,1 mm starken Grenzschicht (linear) ansteigt. Dieses zur Heranschaffung der Verdampfungswärme an die Oberfläche nötige Temperaturgefälle in der Grenzschicht beträgt je nach Wärmeübergangsverhältnissen, Belastung und Verdampfungswärme bis zu mehreren Graden. Unter diesen Umständen ist eine richtige Oberflächentemperaturmessung der Flüssigkeit nur mit einem besonders feinen Temperaturmeßgerät und unter den denkbar größten Vorsichtsmaßregeln möglich, aber auch dann kann nicht durch direkte Messung, sondern nur durch Extrapolation auf die wahre Temperatur der ungestörten verdampfenden Oberfläche geschlossen werden. Daraus erklären sich die verschiedenen Widersprüche, die — bei Nichtbeachtung dieser Schwierigkeiten — in der Literatur auf diesem Fragengebiet aufgetreten sind.

*) D 302.

1. Einleitung.

Die Frage nach der Verdampfungsgeschwindigkeit, genauer nach dem Verdampfungsmechanismus der Flüssigkeiten, hat schon seit jeher zu Meinungsverschiedenheiten Anlaß gegeben, und auch heute herrscht auf diesem Gebiet der Physik noch keine einheitliche Auffassung. Vom kinetischen Standpunkt betrachtet, läuft dies darauf hinaus, daß einige Autoren die Meinung vertraten, daß praktisch alle auf eine Flüssigkeitsoberfläche auftreffenden Dampfmolekeln auch tatsächlich dort kondensieren, also der K. K. für alle Flüssigkeiten wenigstens nahezu gleich 1 sei, während sich heute im allgemeinen die Anschauung durchzusetzen beginnt, daß der K. K. einer reinen Flüssigkeit auch (unter Umständen wesentlich) kleiner als 1 sein kann, wobei eine (unter Umständen beträchtliche) Reflexion von Molekeln an der Flüssigkeitsoberfläche um so verständlicher erscheint, als die Flüssigkeiten nach der modernen Forschung einen kristallähnlichen Aufbau zeigen.

Diese teilweisen Widersprüche sind wohl in erster Linie auf experimentelle Schwierigkeiten zurückzuführen (1. großen Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit der verdampfenden Flüssigkeit, 2. Kühlung der Flüssigkeitsoberfläche zufolge Verdampfung und dadurch bedingte Schwierigkeit der Oberflächentemperaturmessung).

Aber auch der *theoretischen Behandlung* stellen sich bis heute noch nicht überbrückte Schwierigkeiten entgegen. Wohl gelangt man auf Grund der kinetischen Gastheorie zu einer einfachen Formel für die Verdampfungsgeschwindigkeit ins Vakuum, jedoch zu keiner näheren Aussage über den in der Formel auftretenden Kondensations- bzw. Verdampfungskoeffizienten, wenn man nicht besondere hypothetische Annahmen über die Natur der Flüssigkeit machen will. Da wir den inneren Mechanismus der Flüssigkeiten bis heute noch nicht mathematisch einwandfrei beherrschen können, ist derzeit eine direkte theoretische Behandlung des Verdampfungsmechanismus nur für die festen Körper möglich. Doch sei hier darauf hingewiesen, daß auch in diesem Falle die Herleitung einer Formel für den K. K. (bzw. den V. K.) auf Grund nur allgemeiner kinetischer und energetischer Voraussetzungen über den festen Körper, wie sie z. B. bei der theoretischen Ableitung der Dampfdruckgleichung üblich sind¹⁾ und bei denen über den Bau der Molekeln weiter gar nichts vorausgesetzt wird, grundsätzlich nicht möglich ist, sondern nur gelingen kann, wenn man

¹⁾ Vgl. z. B. O. Stern, Phys. ZS. **14**, 629, 1913; M. Polany u. E. Wigner, ZS. f. phys. Chem. (A) **139**, 1, 1928; M. Volmer, „Kinetik der Phasenbildung“, 1939, S. 28.

spezielle Annahmen über die gegenseitige Kraftwirkung der Molekeln an der Grenzfläche (also die Kraftfelder zwischen Oberflächen- und Dampfmolekeln bzw. die Dipolnatur der Molekeln) trifft. Denn die Reflexion von auf die Oberfläche auftreffenden Dampfmolekeln ist begründet in einer „sterischen Hinderung“, d. h. durch Umstände, welche erfolglose Stöße bedingen und deren Ursache im Bau der Molekel gelegen ist.

Eine quantitative Durchführung solcher Rechnungen, insbesondere auf wellenmechanischer Grundlage, ist — für das Problem der gewöhnlichen Verdampfung eines festen Körpers — bis jetzt noch nicht durchgeführt worden. Doch läßt sich schon qualitativ durch Betrachtung des Energieaustausches an festen Grenzflächen und seines Zusammenhanges mit dem Stoffaustausch sowie durch einige andere Überlegungen¹⁾ zeigen, daß die mehrfach vertretene Meinung, der K. K. sei in allen Fällen gleich 1, für die festen Körper sicher nicht zu Recht besteht. Da die Flüssigkeiten auf Grund der modernen Forschung in ihrem inneren Aufbau den festen Körpern zweifellos nahe verwandt sind, so gilt diese Folgerung in ihrer grundsätzlichen Bedeutung also offenbar auch für sie.

Jedenfalls wird die Frage der Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeiten ins Vakuum (und damit nach dem Verdampfungsmechanismus schlechtweg) zunächst unbedingt eine experimentelle sein, um so mehr noch das Problem der Verdampfung der Flüssigkeiten bei normalen Drucken, also in einem Raum, der mit ihrem eigenen Dampf („Verdampfen“) oder noch mit einem Gas („Verdunsten“) gefüllt ist.

Da eine zusammenfassende, systematische Behandlung dieser Fragen bisher in der Literatur noch nicht gegeben wurde, sollen in der vorliegenden Arbeit zunächst die Begriffe Verdampfungsgeschwindigkeit, V. K., K. K. und ihr gegenseitiger Zusammenhang dargestellt werden. In einem allgemeinen, kritischen Überblick über die bisherigen Arbeiten, in dem auch die Ergebnisse und Erfahrungen der eigenen Messungen schon vorweggenommen sind, werden die experimentellen Schwierigkeiten aufgezeigt und die verschiedenen Widersprüche verständlich gemacht, die bisher auf diesem Gebiet herrschten. Schließlich werden die eigenen Messungen beschrieben und diskutiert.

2. Verdampfungsgeschwindigkeit und Verdampfungskoeffizient.

Die Geschwindigkeit der Verdampfung einer Flüssigkeit wird im allgemeinen durch eine ganze Reihe verschiedenster Faktoren bestimmt, welche in zwei große Gruppen geteilt werden können:

¹⁾ M. Volmer, l. c. S. 27 usw.

1. Die Eigenschaften der verdampfenden Flüssigkeit selbst, in dem Sinne, daß jeder Flüssigkeit zufolge ihres molekularen Aufbaues eine bestimmte Verdampfungsgeschwindigkeit zu eigen ist.

2. Die Versuchsbedingungen, unter denen der Verdampfungsprozeß vor sich geht, also insbesondere die Beheizung der Flüssigkeit sowie der dabei auftretende Wärmeübergang, und die Diffusions- und Konvektionsverhältnisse bei der Fortführung des entwickelten Dampfes von der Flüssigkeitsoberfläche.

So ist schon seit längster Zeit bekannt, daß durch Bewegen der Luft über einer Flüssigkeitsoberfläche der Verdunstungsvorgang wesentlich beschleunigt werden kann; daß eine Flüssigkeit um so schneller verdampft, je stärker man sie beheizt und daß z. B. Äther und Alkohol bei Zimmertemperatur wesentlich rascher verdunsten als Wasser unter denselben Versuchsbedingungen. Zweifellos spielt der Dampfdruck der Flüssigkeit bei der Versuchstemperatur eine wichtige Rolle, so daß Dalton seinerzeit annahm, die Verdampfungsgeschwindigkeit sei dem Dampfdruck einfach proportional.

Dabei wird man unter „*Verdampfungsgeschwindigkeit*“ zunächst die pro cm^2 und sec verdampfte Flüssigkeitsmenge $[\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}]$ verstehen oder, wenn man die Flüssigkeitsmenge nicht in $[\text{g}]$, sondern in $[\text{cm}^3]$ Flüssigkeitsvolumen bei der Versuchstemperatur mißt, die Sinkungsgeschwindigkeit des Flüssigkeitsspiegels in $[\text{cm}/\text{sec}]$. Diese so definierte Größe hängt aber im allgemeinen sehr stark von den Versuchsbedingungen ab und gibt daher noch keinen Einblick in den physikalischen Verdampfungsmechanismus, zu dessen Beschreibung man mindestens eine Variable mehr benötigt.

Der erste, der durch systematische Untersuchungen diesen Fragenkomplex zu klären versuchte, war Stefan¹⁾. Durch die Untersuchung der Verdunstung von Flüssigkeiten aus unten geschlossenen, oben offenen Röhren in ein darüber befindliches Gas schuf er sich einfache definierte Verhältnisse. Ein über das offene Röhrenende geblasener Gasstrom sorgt dafür, daß dort der Partialdruck des Dampfes ständig 0 ist. Infolge des vorhandenen Partialdruckgefälles diffundiert der aus der Flüssigkeit entwickelte Dampf in das Gas. Der gesamte Verdampfungs Vorgang kann dann in zwei Teilvorgänge aufgelöst werden: in die eigentliche Dampfbildung aus der Flüssigkeit und in die Wegschaffung des gebildeten Dampfes in das darüber befindliche Gas.

So wie nun allgemein für die Geschwindigkeit des Ablaufes eines zusammengesetzten chemisch-physikalischen Vorganges immer die Teil-

¹⁾ Stefan, Wiener Ber. 68, 385—423, 1873.

reaktion mit der jeweils kleinsten Geschwindigkeit bestimmend ist, werden wir in dieser Hinsicht bei unserem Verdampfungsproblem folgende zwei Möglichkeiten unterscheiden können ¹⁾:

1. Die eigentliche Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit, d. h. die Geschwindigkeit, mit der der Dampf aus der Flüssigkeit entwickelt wird, ist sehr groß gegenüber der Geschwindigkeit, mit welcher der gebildete Dampf von der Oberfläche fortgeführt wird. Der Dampf unmittelbar über der Oberfläche ist dann dem Sättigungszustand außerordentlich nahe, denn jedes durch die Fortführung des Dampfes bewirkte Sinken des Dampfdruckes π_{g_0} (der zur Oberflächentemperatur ϑ_0 gehört) wird sofort mit sehr großer Geschwindigkeit durch Nachlieferung von Dampf aus der Flüssigkeit ausgeglichen. Die nach außen hin beobachtete Verdunstungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit in ein ruhendes Gas wird somit nur durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt, erscheint hingegen unabhängig von der eigentlichen Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit, die als sehr groß angesehen wird.

2. Die Geschwindigkeit der Dampfbildung aus der Flüssigkeit ist eine bestimmte endliche Größe und kann nicht als praktisch unendlich groß gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit angesehen werden. Da in diesem Falle die Flüssigkeit nicht rasch genug Dampf nachzuliefern vermag, liegt der unmittelbar über der Oberfläche vorhandene Dampfdruck p_0 um einen bestimmten endlichen Betrag Δp unter dem zur Oberflächentemperatur gehörigen Sättigungsdruck π_{g_0} :

$$\Delta p = \pi_{g_0} - p_0.$$

Die pro Zeit- und Oberflächeneinheit aus der Flüssigkeit entwickelte Dampfmenge μ , die als „Verdampfungsgeschwindigkeit“ schlechthin oder als „Belastung“ bezeichnet wird, kann dann, wenigstens für kleine Werte von Δp , durch den Proportionalitätsansatz

$$\mu = K \cdot \Delta p = K \cdot (\pi_{g_0} - p_0) \quad (1)$$

ausgedrückt werden, wie dies schon Stefan vorgeschlagen und Mache ausgeführt, sowie durch Versuche bewiesen hat ²⁾.

Sollte die Abhängigkeit des μ durch eine kompliziertere Funktion von Δp bestimmt sein, so kann man sich diese Funktion in eine Reihe entwickelt denken, deren erstes Glied unseren Ansatz darstellt, solange nur Δp gegen π_{g_0} eine kleine Größe bleibt. Tatsächlich tritt nach Acker-

¹⁾ Es sind dies zwei Sonderfälle, zwischen denen es eine beliebige Zahl von Zwischenmöglichkeiten gibt. — ²⁾ H. Mache, Wiener Ber. **119**, 1399, 1910; weitere Arbeiten l. c.

mann¹⁾ erst bei wesentlich höheren Belastungen, wenn die Verdunstung nicht nur durch reine Diffusion, sondern auch durch Konvektion bewirkt wird, wie beim Psychrometer und beim Verdunstungskühler, eine Abweichung von der Linearität auf. Doch können diese Sonderfälle, ohne der Allgemeinheit unserer Betrachtungen über den physikalischen Verdampfungsmechanismus zu schaden, außerhalb unserer Erörterungen bleiben.

Mißt man die Verdampfungsgeschwindigkeit μ in [cm/sec] und den Druck in [mm Hg], so hat der durch Gleichung (1) definierte *Verdampfkoeffizient* (V. K.) K die Dimension [cm/sec · mm Hg]²⁾. Er gibt die Sinkungsgeschwindigkeit eines Flüssigkeitsspiegels zufolge Verdampfung an, wenn unmittelbar über demselben der Dampfdruck ständig um 1 mm Hg unter demjenigen Wert liegt, welcher der Temperatur der verdampfenden Oberfläche als Sättigungsdruck zugehört und erscheint somit als die für die eigentliche Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit charakteristische Größe.

Zunächst sehen wir sofort, daß auch bei der Annahme (1) die aus der Flüssigkeit entwickelte Dampfmenge durch den Ansatz $\mu = K \cdot \Delta p$ dargestellt werden kann, indem nämlich hier K einen sehr großen Wert annimmt, während der Dampf unmittelbar über der Oberfläche nahezu gesättigt ist, so daß Δp sehr klein ist, wenn es auch prinzipiell nie Null sein kann. Denn nach unseren kinetischen Vorstellungen können in einer endlichen Zeit nur endlich viele Molekeln von der Flüssigkeit in den Dampfzustand übergehen; außerdem kann, energetisch gesehen, die Geschwindigkeit des abströmenden Dampfes nie größer sein als die der Versuchstemperatur entsprechende mittlere Molekulargeschwindigkeit, so daß K zwar sehr groß werden kann, jedoch durchaus endlich bleiben muß³⁾.

Bisher wurde die Verdunstung einer Flüssigkeit in ein darüber befindliches Gas betrachtet. Dabei lag also die Temperatur der verdampfenden Oberfläche unterhalb der dem äußeren Druck entsprechenden Siedetemperatur. Geht man zur *Verdampfung beim Siedepunkt* über, so ist der Partialdruck des Dampfes p_0 in Gleichung (1) durch den äußeren Druck zu ersetzen, falls die Verdampfung von einer unmittelbar an die Atmosphäre grenzenden, ebenen Oberfläche erfolgt, und kann auch als π_g ge-

¹⁾ G. Ackermann, VDI-Forschungsheft 382, Berlin 1937; „Theorie der Verdunstungskühlung“ in Ing. Arch. 5, 124, 1934.

²⁾ Wird μ in [g/cm² · sec] gemessen, so erhält man analog der Gleichung (1): $K^* = \frac{\mu}{\Delta p} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mm Hg}} \right]$. Zwischen K und K^* besteht die Beziehung: $K^* = K \cdot s$, wenn s das spezifische Gewicht der Flüssigkeit [g/cm³] bedeutet.

– ³⁾ Vgl. H. Hertz, Ann. d. Phys. 17, 177, 1882.

schrieben werden, wenn ϑ_s die Siedetemperatur bedeutet. (Bei Dampfblasen sind hydrostatischer und kapillarer Druck zu berücksichtigen.) Man bezeichnet dann Δp bzw. die diesem Druckintervall entsprechende Temperaturdifferenz $\Delta \vartheta = \vartheta_0 - \vartheta_s$ als „Oberflächenüberhitzung“. Die mehrfach geäußerte Ansicht, daß nicht nur im Gleichgewicht einer Flüssigkeit mit ihrem Dampf, sondern auch noch im Falle des „Verdampfens“ bei einer endlichen, nach außen hin entwickelten Dampfmenge die Flüssigkeitsoberfläche Siedetemperatur hätte, kann, wie man sieht, physikalisch nicht zutreffen und ist nur im Hinblick auf die meist sehr geringen (meist nur wenige 0,01 oder 0,001 Grade) Oberflächenüberhitzungen gegenüber den im Flüssigkeitsinnern auftretenden Überhitzungen von mehreren Graden als geeignete Näherungsannahme für manche praktische Rechenzwecke verständlich. Denn man überlegt sich leicht, daß die Überhitzung einer Flüssigkeitsoberfläche beim „Verdampfen“ aus thermodynamischen wie auch aus kinetischen Gründen notwendig ist ¹⁾.

Wurde bisher die Verdunstung und Verdampfung bei normalen Drucken (Barometerstand) betrachtet, wo für die beobachtete, nach außen hin verdampfte Menge die Diffusion jedenfalls eine wesentliche Rolle spielen kann, so fällt dieser Einfluß weg, wenn wir die Verdampfungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit in das Vakuum untersuchen, da hier jede aus der Flüssigkeit gebildete Dampfmo­lek­el sofort, also mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit, etwa durch eine sehr starke Pumpe abgesaugt wird. Hingegen könnte die beobachtete Verdampfungsgeschwindigkeit noch von der Wärmezufuhr aus der Flüssigkeit maßgeblich beeinflußt werden. Denn es wird im stationären Zustand nur eine solche Menge abdampfen können, daß die ihr entsprechende Verdampfungswärme gleich der aus dem Flüssig-

¹⁾ Bekanntlich läßt sich das Gleichgewicht einer Flüssigkeit mit ihrem Dampf als dynamisch-statistisches auffassen. Die Zahl der von der Flüssigkeitsoberfläche verdampfenden Molekeln ist gleich der aus dem Dampfraum an der Oberfläche kondensierenden. In diesem „thermodynamischen Gleichgewicht“ haben Temperatur, Druck und thermodynamische Potentiale in jedem Punkt der beiden Phasen dieselben Werte. Bei der nach außen hin sichtbaren „Verdampfung“ besteht kein statistisches und somit auch kein thermisches Gleichgewicht mehr. Denn es muß ja gegenüber dem Gleichgewichtsfall dauernd ein Mehr an Verdampfungswärme von der Flüssigkeit aufgebracht werden. Daher muß die Temperatur der Flüssigkeit, also auch die jeder verdampfenden Oberfläche, stets über der Gleichgewichts-Siedetemperatur liegen. — Kinetisch betrachtet können nur jene Molekeln von der Flüssigkeitsoberfläche abdampfen, deren kinetische Energie einen gewissen Betrag, der gerade zur Überwindung der Kohäsionskräfte nötig ist, überschreitet. Beim „Verdampfen“ muß — gegenüber dem Gleichgewichtsfall — eine größere Zahl von Oberflächenmolekeln die zum Verdampfen nötige Mindestenergie besitzen, und dies ist nur möglich, wenn sich die Oberfläche auf einem gegenüber dem Gleichgewichtszustand höheren Energieniveau, d. h. auf höherer Temperatur befindet.

keitsinnern zugeführten Wärmemenge ist. Ist die eigentliche Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit sehr groß, so wird die nach außen verdampfte Menge in erster Linie durch den Wärmeübergang an die Flüssigkeitsoberfläche bestimmt sein. Erfolgt hingegen die Dampfbildung aus der Flüssigkeit mit bestimmter geringer Geschwindigkeit, so wird selbst bei bestem Wärmeübergang nur eine begrenzte Menge abdampfen können ¹⁾).

Die Verdampfung in ein Vakuum oder einen Raum sehr niedrigen Druckes bietet im Gegensatz zu allen Verdunstungs- und Verdampfungsproblemen bei normalen Drucken die einzige Möglichkeit, mit Hilfe einfacher gaskinetischer Betrachtungen des Dampfes über der Flüssigkeit eine Formel für die Verdampfungsgeschwindigkeit zu berechnen, während letztere Probleme, wenn man ebenfalls wieder von einer Betrachtung des Dampfes ausgehen will, zu schwierigen gaskinetischen Rechnungen führen, die bisher noch nicht durchgeführt worden sind. Geht man andererseits nicht vom Dampf, sondern vom verdampfenden Körper (Flüssigkeit, fester Körper) aus, so stößt man auf die schon in der Einleitung angedeuteten Schwierigkeiten, die in einer hypothetischen Annahme über den Aufbau desselben bestehen.

Der folgende Abschnitt soll den Zusammenhang zwischen dem oben definierten V. K. und den kinetischen Vorstellungen über den Verdampfungsvorgang darstellen.

3. Der Kondensationskoeffizient und sein Zusammenhang mit dem oben definierten V. K.

Betrachten wir die Verdampfung ins Vakuum oder in einen Raum sehr niedrigen Druckes, so können wir die Verdampfungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit auf dem Umweg über die Überlegung berechnen, daß im Falle thermodynamischen Gleichgewichtes die Geschwindigkeit der Verdampfung und die der Kondensation gleich groß sein müssen, und wenn wir weiter für niedrige Drucke voraussetzen dürfen, daß diese beiden Vorgänge als voneinander unabhängig betrachtet werden können und sich gegenseitig nicht beeinflussen ²⁾).

Nach der kinetischen Gastheorie gilt nämlich für die Masse der pro sec auf eine Oberfläche von 1 cm² auftreffenden Molekeln eines idealen Gases vom Druck p [dyn/cm²] und der Temperatur T [° abs]:

$$\mu = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot p, \quad (2)$$

¹⁾ Vgl. H. Hertz, Ann. d. Phys. **17**, 177, 1882. — ²⁾ I. Langmuir, Phys. ZS. **14**, 1273, 1913; T. Alty, Phil. Mag. **15**, 82, 1933.

wenn M das Molekulargewicht des Gases und $R = 83,2 \cdot 10^6$ [erg/grad] die allgemeine Gaskonstante bedeuten. Insofern wir nun für Dämpfe bei sehr niedrigen Drucken die Gültigkeit der idealen Gasgleichung annehmen können, liefert uns Gleichung (2) auch die Kondensationsgeschwindigkeit eines Dampfes vom Molekulargewicht M unter den gegebenen Umständen von Druck p und Temperatur T , allerdings nur unter der Voraussetzung, daß jedes auf die Oberfläche auftreffende Molekül auch tatsächlich dort kondensiert.

Indessen werden wir im allgemeinen damit zu rechnen haben, daß nur ein gewisser Bruchteil f aller auftreffenden Dampfmolekeln an der Oberfläche auch wirklich kondensiert, während der andere Teil $r = 1 - f$ reflektiert wird, so daß Gleichung (2) übergeht in:

$$\mu = f \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot p, \quad (2a)$$

wobei die Größe $f = \frac{\text{Zahl der kondensierenden Dampfmolekeln}}{\text{Zahl der auftreffenden Dampfmolekeln}}$ als *Kondensationskoeffizient*¹⁾ bezeichnet werden soll.

Gleichung (2a) stellt nun im Gleichgewichtsfall, wenn sich das System auf einer Temperatur T befindet, zu welcher der Druck p als Sättigungsdruck gehört, auch die Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit dar, und sie liefert uns die gesuchte Verdampfungsgeschwindigkeit in ein (vollkommenes) Vakuum, wenn wir annehmen dürfen, daß die Zahl der sekundlich verdampften Molekeln nur abhängig vom Zustand der Flüssigkeit, hingegen unabhängig von dem Vorhandensein der Dampfphase ist, sowie andererseits die Kondensationsgeschwindigkeit unabhängig davon sein soll, wieviele Flüssigkeitsmolekeln gerade pro Sekunde verdampfen. Diese Annahme trifft sicher zu bei genügend niedrigen Drucken (so niedrig, daß die mittlere freie Weglänge der Molekeln mindestens vergleichbar ist mit den Dimensionen der Apparatur), da sich dann bei den entsprechenden großen mittleren freien Weglängen die von der Flüssigkeitsoberfläche wegdampfenden und die auf dieselbe zu bewegten Molekeln gegenseitig nicht beeinflussen werden.

Hat also eine Flüssigkeitsoberfläche die Temperatur T [° abs] und ist π_T [dyn/cm²] der zu dieser Temperatur gehörige kleine Sättigungs-

¹⁾ Die Größe f wird in der Literatur vielfach als „Verdampfungskoeffizient“ bezeichnet (z. B. bei Knudsen); wir bleiben jedoch bei der oben eingeführten Definition des V. K. und nennen f „Kondensationskoeffizient“ (K. K.).

druck, so ist die pro cm^2 Oberfläche und sec in ein vollkommenes Vakuum verdampfte Flüssigkeitsmenge $[\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}]$ gegeben durch:

$$\left. \begin{aligned} \mu &= f \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot \pi_T = 43,75 \cdot 10^{-6} \cdot f \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot \pi_T, \\ \text{oder falls der Druck in [mm Hg] gemessen wird, durch:} \\ \mu &= 0,05832 \cdot f \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot \pi_T. \end{aligned} \right\} \quad (2b)$$

Erfolgt die Verdampfung nicht in ein vollkommenes Vakuum, sondern in einen Raum mit dem (niedrigen) Dampfdruck p_0 , so wird die von außen durch Messung beobachtete Verdampfungsgeschwindigkeit als Differenzgeschwindigkeit zwischen Verdampfung und Kondensation anzusehen sein. Unter der Voraussetzung, daß es sich um genügend niedrige Drucke p_0 handelt, erhält man hierfür nach (2a) und (2b):

$$\mu = 0,05832 \cdot f \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot (\pi_T - p_0). \quad (3)$$

Diese Gleichung kann in der Gestalt

$$\mu = K_0^* (\pi_T - p_0) = K_0^* \Delta p \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}} \right] \quad (3a)$$

geschrieben werden und wir sehen, daß für die Verdampfung bei niedrigen Drucken unser früher postulierter Proportionalitätsansatz Gleichung (1) exakte Gültigkeit besitzt. (Soweit die Anwendung der kinetischen Gastheorie, besonders auf Dämpfe, überhaupt als exakt zu bezeichnen ist.)

Die Größe K_0^* bedeutet dabei nichts anderes als unser früher definierter, aber aufs Vakuum bezogener V. K. (K_0), multipliziert mit dem spezifischen Gewicht s der Flüssigkeit (bezogen auf die Temperatur T):

$$\lim_{p \rightarrow 0} K = K_0 = \frac{K_0^*}{s} = \frac{0,05832}{s} \cdot f \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \left[\frac{\text{cm}}{\text{sec} \cdot \text{mm Hg}} \right]. \quad (4)$$

Nach dieser Formel würde der V. K. für niedrige Drucke temperaturabhängig im Sinne eines leichten Anstieges mit sinkender Temperatur sein [falls man den K. K. f als temperaturunabhängig betrachtet, was nach experimentellen Erfahrungen wenigstens in erster Näherung richtig sein dürfte ¹⁾], jedoch ist diese Temperaturabhängigkeit nur gering und soll hier keiner näheren Betrachtung unterzogen werden.

¹⁾ K. Bennewitz, Ann. d. Phys. **59**, 193, 1919, schließt z. B. aus experimentellen Ergebnissen für (festes) Cd, daß f praktisch temperaturunabhängig oder höchstens eine sehr schwache Temperaturfunktion ist; M. Volmer, „Kinetik der Phasenbildung“, S. 29.

Die Bedeutung der Gleichung (4) liegt vielmehr darin, daß sie uns deutlich den Zusammenhang zwischen der in Abschnitt 2 entwickelten Frage nach der Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeiten oder, was dasselbe ist, nach der Größe des V. K. mit den tatsächlichen molekularen Vorgängen beim Verdampfungsprozeß zeigt; allerdings dürfen wir dabei unter dem V. K. nur den für niedrige Drucke gültigen, genauer den aufs Vakuum $p = 0$ extrapolierten, also K_0 , verstehen. Wir sehen dann, daß, abgesehen von der geringen Temperaturabhängigkeit und von den für jede Flüssigkeit verschiedenen Konstanten s und M , die Größe des V. K. direkt durch den Wert des K. K. f bestimmt wird.

Hat eine Flüssigkeit zufolge ihres molekularen Aufbaues die Eigenschaft, den Großteil aller auf ihre Oberfläche treffenden Dampfmolekeln zu reflektieren, während nur ein geringer Bruchteil f kondensiert, so werden im Gleichgewicht auch nur genau so wenig Molekeln verdampfen können: die Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit ist dann nicht besonders groß, so daß der Dampf unmittelbar über der verdampfenden Oberfläche merklich von dem der Oberflächentemperatur entsprechenden Sättigungszustand abweicht.

Werden jedoch an einer Flüssigkeitsoberfläche fast alle auftreffenden Dampfmolekeln kondensiert und praktisch keine reflektiert ($f = 1$), so ist auch die Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit eine sehr große und übertrifft bei weitem die Geschwindigkeiten, mit denen in gewöhnlichen Verdampfungsversuchen die Wärmezufuhr oder die Fortführung des gebildeten Dampfes erfolgt.

Wie schon gesagt, gelten diese Betrachtungen alle nur für niedrige Drucke bzw. Vakuum genau, denn nur in diesem Falle sind wir von vornherein sicher, daß die beiden (statistisch gesehenen) gleichzeitig verlaufenden Prozesse der Verdampfung und Kondensation als voneinander unabhängig betrachtet werden können¹⁾.

Danach würden sich also die für höhere Drucke gültigen K -Werte von den K_0 -Werten im allgemeinen unterscheiden und es könnte der gewöhnliche [z. B. für Barometerstand nach Gleichung (1) definierte] V. K.

¹⁾ Eine gegenseitige Beeinflussung von Verdampfungs- und Kondensationsvorgang bei höheren Drucken ist nur für den summarischen Gesamtprozeß möglich. Verdampfungs- und Kondensationsvorgang einer einzelnen Molekel sind auch bei höheren Drucken als voneinander unabhängig zu betrachten („die Moleküle wissen nichts voneinander“, vgl. Herzfeld in Müller-Pouillet III/2, 197, 230), wenn wir z. B. die verdampfenden Molekeln nur bis zum ersten Zusammenstoß im Dampfraum nach dem Verlassen der Flüssigkeitsoberfläche verfolgen.

eigentlich gar nicht zum Vergleich mit den aus den gaskinetischen Betrachtungen erhaltenen f -Werten herangezogen werden.

Man hat jedoch Grund anzunehmen, daß die für normale Drucke geltenden K -Werte sich nicht größenordnungsmäßig von den K_0 -Werten unterscheiden werden, daß also, wenn schon eine Druckabhängigkeit des $V. K.$ besteht, diese nur gering ist.

Der Grund, warum die für die niedrigen Drucke angewendete Betrachtungsweise nicht auch für höhere Drucke zulässig zu sein scheint, liegt in der gegenseitigen Beeinflussung des Verdampfungs- und Kondensationsvorganges. Bei den kleinen freien Weglängen wird nämlich ein Teil der von der Oberfläche verdampfenden Molekeln schon unmittelbar über der Oberfläche beim Zusammenstoß mit Dampfmolekeln, die Geschwindigkeitskomponenten in der Richtung zur Oberfläche besitzen, wieder zur Oberfläche zurückreflektiert, während andererseits auch nicht alle Dampfmolekeln, die sich auf die Oberfläche zu bewegen (deren Zahl aber in die gaskinetische Rechnung eingehen würde), auf diese auftreffen können, da sie durch die verdampfenden Molekeln zum Teil daran gehindert werden.

Wenn man aber annimmt, daß alle von der Oberfläche aufsteigenden Dampfmolekeln (sowohl die verdampfenden wie die reflektierten) im Mittel die Oberflächentemperatur besitzen und daß auch die zur Oberfläche hin bewegten Dampfmolekeln im Mittel dieser gleichen Temperatur zugeordnet sind ¹⁾, dann werden sich diese beiden Molekelströme gegenseitig gleich stark beeinflussen, d. h. bei den gegenseitigen Zusammenstößen im Mittel gleich viel Molekeln nach oben und unten gestoßen werden, so daß die auf die Oberfläche pro cm^2 und sec auftreffende Menge der Dampfmolekeln wieder durch die gewöhnliche gaskinetische Formel (2) gegeben ist. Dies wird genau zutreffen für den Fall des Gleichgewichts, wo diese beiden Molekelströme nicht nur durch gleiche Temperatur, sondern auch durch gleiche Masse ausgezeichnet sind.

Jedoch ist dieselbe Betrachtungsweise auch noch für kleine Belastungen im Falle des „Verdampfens“ zulässig, wie die experimentell nachgewiesene Gültigkeit der Formel $\mu = K \cdot \Delta p$ auch bei normalen Drucken (bei nicht zu großen Belastungen) beweist. Erst bei größeren Belastungen, wo die

¹⁾ Die Frage der Temperatur des Dampfes über einer „verdampfenden“ Flüssigkeit ist zwar ein bis heute noch nicht vollkommen eindeutig behandeltes Problem, jedoch wird man (schon im Hinblick auf die bei normalen Belastungen sehr kleinen Oberflächenüberhitzungen) stets annehmen können, daß der Dampf über der Flüssigkeit im stationären Zustand des „Verdampfens“ eine Temperatur aufweisen wird, die von der Oberflächentemperatur, wenn überhaupt, so nur außerordentlich wenig verschieden sein wird.

von der Flüssigkeitsoberfläche verdampfte Menge sich merklich von der in derselben Zeit an der Oberfläche kondensierten unterscheidet, werden sich die beiden Molekelströme verschieden stark beeinflussen können, wodurch die einfache gaskinetische Betrachtungsweise unzulässig erscheint und auch tatsächlich Abweichungen von der Formel $\mu = K \cdot \Delta p$ eintreten¹⁾; doch soll dies in der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht werden.

Für gewöhnliche Verdampfungsverhältnisse mit nicht allzu hohen Belastungen, für welche die pro cm² und sec verdampfte Menge bei größeren Drucken durch die Formel $\mu = K \cdot \Delta p$, bei niedrigen Drucken durch $\mu = K_0 \cdot \Delta p$ gegeben ist, zeigt die durch das Experiment und durch obige Überlegung bewiesene Gleichartigkeit der beiden Formeln, daß, summarisch gesehen, für hohe und niedrige Drucke derselbe Verdampfungsmechanismus wirksam ist und eine Verschiedenheit der beiden Werte K und K_0 in erster Linie durch eine Verschiedenheit der entsprechenden f -Werte gegeben sein könnte²⁾. Da nun aber nicht anzunehmen ist, daß sich der K. K. f in dem betrachteten Druckintervall von 0 bis 760 mm Hg größenordnungsmäßig ändert, so wird auch der V. K. eine wenn überhaupt vorhandene, so nur sehr schwache Druckabhängigkeit zeigen und man kann in erster Näherung mit den aus Verdampfungsversuchen bei normalen Drucken gewonnenen K -Werten den durch Gleichung (4) gegebenen Kondensationskoeffizienten f abschätzen und so einen Einblick in den Verdampfungsmechanismus erhalten:

$$K = \frac{0,05832}{s} \cdot f \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \left[\frac{\text{cm}}{\text{sec} \cdot \text{mm Hg}} \right]. \quad (5)$$

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verdampfungsversuche an Wasser und Tetrachlorkohlenstoff bei normalen Drucken liefern V. K., die in ihrer Größenordnung vollkommen übereinstimmen mit den von Alty bei sehr niedrigen Drucken gemessenen³⁾ und beweisen damit, daß die durch obige Überlegung gefolgerte, zumindest größenordnungsmäßige Übereinstimmung zwischen K und K_0 zu Recht besteht⁴⁾.

¹⁾ G. Ackermann, l. c. — ²⁾ Hierzu kommt noch eine gewisse mögliche Abweichung zufolge des bei der gaskinetischen Ableitung vorausgesetzten, idealen Gaszustandes, der für Dämpfe bei höheren Drucken nicht mehr genau zutrifft. — ³⁾ T. Alty, Phil. Mag. **15**, 82, 1933; Proc. Roy. Soc. London (A), **131**, 555, 1931; ebenda **149**, 104, 1935; T. Alty u. F. Nicoll, Canad. Journ. Res. **4**, 547, 1931; T. Alty, Proc. Roy. Soc. London (A) **161**, 68, 1937. — ⁴⁾ Es ist selbstverständlich, daß diese größenordnungsmäßige Übereinstimmung von K und K_0 nicht etwa im Widerspruch mit der altbekannten Tatsache steht, daß eine Flüssigkeit im Vakuum ungeheuer viel rascher verdampft als (bei

Zu einer wirklich quantitativen Klarstellung des Verdampfungsmechanismus, deren Genauigkeit über die nach Gleichung (5) nur näherungsweise ermittelten K -Werte hinausgeht, muß man freilich auf die Annehmlichkeit der Verdampfungsversuche bei Atmosphärendruck verzichten und zu Versuchen bei niedrigen Drucken (wenige mm Hg) übergehen, die dann auf $p = 0$ zu extrapolieren sind.

4. Experimentelle Ergebnisse. (Überblick und Diskussion).

Die historische Entwicklung ging von *Verdunstungsversuchen* aus. Stefan¹⁾ erkannte die Verdunstung als Diffusionsproblem, setzte hierbei allerdings von vornherein voraus, daß die eigentliche Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit eine sehr große sei, d. h. der Dampf unmittelbar über der Oberfläche (praktisch) gesättigt sei. Mit Hilfe dieser einfachen Randbedingung $p_0 = \pi_{g_0}$ läßt sich die Diffusionsgleichung leicht integrieren und man erhält Formeln für die Verdampfungsgeschwindigkeit aus Röhren usw. Für die Verdunstung aus Röhren ergibt sich das Gesetz, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit $[g/cm^2 \text{ sec}]$ dem Abstand des Flüssigkeitsmeniskus vom oberen (offenen) Röhrenrand verkehrt proportional ist.

Winkelmann²⁾ fand bei seinen Verdampfungsversuchen aus Röhrchen Abweichungen vom Stefanschen Gesetz, die sich grundsätzlich auf zweierlei Weise erklären lassen: 1. Man nimmt an, daß Stefans Voraussetzung nicht erfüllt ist und der Dampf unmittelbar über der Oberfläche um einen merklichen Betrag $\Delta p = \pi_{g_0} - p_0$ vom Sättigungszustand entfernt ist. 2. Die beobachtete Abweichung vom Stefanschen Gesetz läßt sich auch durch die Temperaturerniedrigung der Flüssigkeitsoberfläche zufolge Verdampfung („Temperatureffekt“) deuten. Die tatsächliche Oberflächentemperatur ϑ_0 ist dann niedriger als die im Temperaturbad um das Röhrchen gemessene Badtemperatur, welche zunächst stillschweigend mit der Oberflächentemperatur gleichgesetzt wurde. Die durch diesen Meßfehler entstehende Abweichung liegt im Sinne der beobachteten. Dabei wird angenommen, daß der Dampf unmittelbar über der Oberfläche (praktisch)

gleicher Temperatur) beim Druck der Atmosphäre. Denn die große Verschiedenheit der verdampften Mengen in diesen beiden Fällen beruht ja nicht etwa auf einer Verschiedenheit der K -Werte, sondern praktisch vollkommen auf den verschiedenen Δp -Werten. (Während nämlich bei Atmosphärendruck die nach außen beobachtete Verdampfungsgeschwindigkeit eine Differenzgeschwindigkeit zwischen eigentlicher Verdampfung der Flüssigkeit und der Gegenkondensation des Dampfes ist, fällt ja letztere im Vakuum vollkommen weg.)

¹⁾ Stefan, l. c. — ²⁾ Ann. d. Phys. **22**, 1, 152, 1884.

Die Bedeutung der Gleichung (4) liegt vielmehr darin, daß sie uns deutlich den Zusammenhang zwischen der in Abschnitt 2 entwickelten Frage nach der Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeiten oder, was dasselbe ist, nach der Größe des V. K. mit den tatsächlichen molekularen Vorgängen beim Verdampfungsprozeß zeigt; allerdings dürfen wir dabei unter dem V. K. nur den für niedrige Drucke gültigen, genauer den aufs Vakuum $p = 0$ extrapolierten, also K_0 , verstehen. Wir sehen dann, daß, abgesehen von der geringen Temperaturabhängigkeit und von den für jede Flüssigkeit verschiedenen Konstanten s und M , die Größe des V. K. direkt durch den Wert des K. K. f bestimmt wird.

Hat eine Flüssigkeit zufolge ihres molekularen Aufbaues die Eigenschaft, den Großteil aller auf ihre Oberfläche treffenden Dampfmolekeln zu reflektieren, während nur ein geringer Bruchteil f kondensiert, so werden im Gleichgewicht auch nur genau so wenig Molekeln verdampfen können: die Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit ist dann nicht besonders groß, so daß der Dampf unmittelbar über der verdampfenden Oberfläche merklich von dem der Oberflächentemperatur entsprechenden Sättigungszustand abweicht.

Werden jedoch an einer Flüssigkeitsoberfläche fast alle auftreffenden Dampfmolekeln kondensiert und praktisch keine reflektiert ($f = 1$), so ist auch die Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit eine sehr große und übertrifft bei weitem die Geschwindigkeiten, mit denen in gewöhnlichen Verdampfungsversuchen die Wärmezufuhr oder die Fortführung des gebildeten Dampfes erfolgt.

Wie schon gesagt, gelten diese Betrachtungen alle nur für niedrige Drucke bzw. Vakuum genau, denn nur in diesem Falle sind wir von vornherein sicher, daß die beiden (statistisch gesehenen) gleichzeitig verlaufenden Prozesse der Verdampfung und Kondensation als voneinander unabhängig betrachtet werden können¹⁾.

Danach würden sich also die für höhere Drucke gültigen K -Werte von den K_0 -Werten im allgemeinen unterscheiden und es könnte der gewöhnliche [z. B. für Barometerstand nach Gleichung (1) definierte] V. K.

¹⁾ Eine gegenseitige Beeinflussung von Verdampfungs- und Kondensationsvorgang bei höheren Drucken ist nur für den summarischen Gesamtprozeß möglich. Verdampfungs- und Kondensationsvorgang einer einzelnen Molekel sind auch bei höheren Drucken als voneinander unabhängig zu betrachten („die Moleküle wissen nichts voneinander“, vgl. Herzfeld in Müller-Pouillet III/2, 197, 230), wenn wir z. B. die verdampfenden Molekeln nur bis zum ersten Zusammenstoß im Dampfraum nach dem Verlassen der Flüssigkeitsoberfläche verfolgen.

eigentlich gar nicht zum Vergleich mit den aus den gaskinetischen Betrachtungen erhaltenen f -Werten herangezogen werden.

Man hat jedoch Grund anzunehmen, daß die für normale Drucke geltenden K -Werte sich nicht größenordnungsmäßig von den K_0 -Werten unterscheiden werden, daß also, wenn schon eine Druckabhängigkeit des $V. K.$ besteht, diese nur gering ist.

Der Grund, warum die für die niedrigen Drucke angewendete Betrachtungsweise nicht auch für höhere Drucke zulässig zu sein scheint, liegt in der gegenseitigen Beeinflussung des Verdampfungs- und Kondensationsvorganges. Bei den kleinen freien Weglängen wird nämlich ein Teil der von der Oberfläche verdampfenden Molekeln schon unmittelbar über der Oberfläche beim Zusammenstoß mit Dampfmolekeln, die Geschwindigkeitskomponenten in der Richtung zur Oberfläche besitzen, wieder zur Oberfläche zurückreflektiert, während andererseits auch nicht alle Dampfmolekeln, die sich auf die Oberfläche zu bewegen (deren Zahl aber in die gaskinetische Rechnung eingehen würde), auf diese auftreffen können, da sie durch die verdampfenden Molekeln zum Teil daran gehindert werden.

Wenn man aber annimmt, daß alle von der Oberfläche aufsteigenden Dampfmolekeln (sowohl die verdampfenden wie die reflektierten) im Mittel die Oberflächentemperatur besitzen und daß auch die zur Oberfläche hin bewegten Dampfmolekeln im Mittel dieser gleichen Temperatur zugeordnet sind ¹⁾, dann werden sich diese beiden Molekelströme gegenseitig gleich stark beeinflussen, d. h. bei den gegenseitigen Zusammenstößen im Mittel gleich viel Molekeln nach oben und unten gestoßen werden, so daß die auf die Oberfläche pro cm^2 und sec auftreffende Menge der Dampfmolekeln wieder durch die gewöhnliche gaskinetische Formel (2) gegeben ist. Dies wird genau zutreffen für den Fall des Gleichgewichts, wo diese beiden Molekelströme nicht nur durch gleiche Temperatur, sondern auch durch gleiche Masse ausgezeichnet sind.

Jedoch ist dieselbe Betrachtungsweise auch noch für kleine Belastungen im Falle des „Verdampfens“ zulässig, wie die experimentell nachgewiesene Gültigkeit der Formel $\mu = K \cdot \Delta p$ auch bei normalen Drucken (bei nicht zu großen Belastungen) beweist. Erst bei größeren Belastungen, wo die

¹⁾ Die Frage der Temperatur des Dampfes über einer „verdampfenden“ Flüssigkeit ist zwar ein bis heute noch nicht vollkommen eindeutig behandeltes Problem, jedoch wird man (schon im Hinblick auf die bei normalen Belastungen sehr kleinen Oberflächenüberhitzungen) stets annehmen können, daß der Dampf über der Flüssigkeit im stationären Zustand des „Verdampfens“ eine Temperatur aufweisen wird, die von der Oberflächentemperatur, wenn überhaupt, so nur außerordentlich wenig verschieden sein wird.

von der Flüssigkeitsoberfläche verdampfte Menge sich merklich von der in derselben Zeit an der Oberfläche kondensierten unterscheidet, werden sich die beiden Molekelströme verschieden stark beeinflussen können, wodurch die einfache gaskinetische Betrachtungsweise unzulässig erscheint und auch tatsächlich Abweichungen von der Formel $\mu = K \cdot \Delta p$ eintreten¹⁾; doch soll dies in der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht werden.

Für gewöhnliche Verdampfungsverhältnisse mit nicht allzu hohen Belastungen, für welche die pro cm² und sec verdampfte Menge bei größeren Drucken durch die Formel $\mu = K \cdot \Delta p$, bei niedrigen Drucken durch $\mu = K_0 \cdot \Delta p$ gegeben ist, zeigt die durch das Experiment und durch obige Überlegung bewiesene Gleichartigkeit der beiden Formeln, daß, summarisch gesehen, für hohe und niedrige Drucke derselbe Verdampfungsmechanismus wirksam ist und eine Verschiedenheit der beiden Werte K und K_0 in erster Linie durch eine Verschiedenheit der entsprechenden f -Werte gegeben sein könnte²⁾. Da nun aber nicht anzunehmen ist, daß sich der K. K. f in dem betrachteten Druckintervall von 0 bis 760 mm Hg größenordnungsmäßig ändert, so wird auch der V. K. eine wenn überhaupt vorhandene, so nur sehr schwache Druckabhängigkeit zeigen und man kann in erster Näherung mit den aus Verdampfungsversuchen bei normalen Drucken gewonnenen K -Werten den durch Gleichung (4) gegebenen Kondensationskoeffizienten f abschätzen und so einen Einblick in den Verdampfungsmechanismus erhalten:

$$K = \frac{0,05832}{s} \cdot f \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \left[\frac{\text{cm}}{\text{sec} \cdot \text{mm Hg}} \right]. \quad (5)$$

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verdampfungsversuche an Wasser und Tetrachlorkohlenstoff bei normalen Drucken liefern V. K., die in ihrer Größenordnung vollkommen übereinstimmen mit den von Alty bei sehr niedrigen Drucken gemessenen³⁾ und beweisen damit, daß die durch obige Überlegung gefolgerte, zumindest größenordnungsmäßige Übereinstimmung zwischen K und K_0 zu Recht besteht⁴⁾.

¹⁾ G. Ackermann, l. c. — ²⁾ Hierzu kommt noch eine gewisse mögliche Abweichung zufolge des bei der gaskinetischen Ableitung vorausgesetzten, idealen Gaszustandes, der für Dämpfe bei höheren Drucken nicht mehr genau zutrifft. — ³⁾ T. Alty, Phil. Mag. **15**, 82, 1933; Proc. Roy. Soc. London (A), **131**, 555, 1931; ebenda **149**, 104, 1935; T. Alty u. F. Nicoll, Canad. Journ. Res. **4**, 547, 1931; T. Alty, Proc. Roy. Soc. London (A) **161**, 68, 1937. — ⁴⁾ Es ist selbstverständlich, daß diese größenordnungsmäßige Übereinstimmung von K und K_0 nicht etwa im Widerspruch mit der altbekannten Tatsache steht, daß eine Flüssigkeit im Vakuum ungeheuer viel rascher verdampft als (bei

Zu einer wirklich quantitativen Klarstellung des Verdampfungsmechanismus, deren Genauigkeit über die nach Gleichung (5) nur näherungsweise ermittelten K -Werte hinausgeht, muß man freilich auf die Annehmlichkeit der Verdampfungsversuche bei Atmosphärendruck verzichten und zu Versuchen bei niedrigen Drucken (wenige mm Hg) übergehen, die dann auf $p = 0$ zu extrapolieren sind.

4. Experimentelle Ergebnisse. (Überblick und Diskussion).

Die historische Entwicklung ging von *Verdunstungsversuchen* aus. Stefan¹⁾ erkannte die Verdunstung als Diffusionsproblem, setzte hierbei allerdings von vornherein voraus, daß die eigentliche Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit eine sehr große sei, d. h. der Dampf unmittelbar über der Oberfläche (praktisch) gesättigt sei. Mit Hilfe dieser einfachen Randbedingung $p_0 = \pi_{g_0}$ läßt sich die Diffusionsgleichung leicht integrieren und man erhält Formeln für die Verdampfungsgeschwindigkeit aus Röhren usw. Für die Verdunstung aus Röhren ergibt sich das Gesetz, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit $[g/cm^2 \text{ sec}]$ dem Abstand des Flüssigkeitsmeniskus vom oberen (offenen) Röhrenrand verkehrt proportional ist.

Winkelmann²⁾ fand bei seinen Verdampfungsversuchen aus Röhrchen Abweichungen vom Stefanschen Gesetz, die sich grundsätzlich auf zweierlei Weise erklären lassen: 1. Man nimmt an, daß Stefans Voraussetzung nicht erfüllt ist und der Dampf unmittelbar über der Oberfläche um einen merklichen Betrag $\Delta p = \pi_{g_0} - p_0$ vom Sättigungszustand entfernt ist. 2. Die beobachtete Abweichung vom Stefanschen Gesetz läßt sich auch durch die Temperaturerniedrigung der Flüssigkeitsoberfläche zufolge Verdampfung („Temperatureffekt“) deuten. Die tatsächliche Oberflächentemperatur ϑ_0 ist dann niedriger als die im Temperaturbad um das Röhrchen gemessene Badtemperatur, welche zunächst stillschweigend mit der Oberflächentemperatur gleichgesetzt wurde. Die durch diesen Meßfehler entstehende Abweichung liegt im Sinne der beobachteten. Dabei wird angenommen, daß der Dampf unmittelbar über der Oberfläche (praktisch)

gleicher Temperatur) beim Druck der Atmosphäre. Denn die große Verschiedenheit der verdampften Mengen in diesen beiden Fällen beruht ja nicht etwa auf einer Verschiedenheit der K -Werte, sondern praktisch vollkommen auf den verschiedenen Δp -Werten. (Während nämlich bei Atmosphärendruck die nach außen beobachtete Verdampfungsgeschwindigkeit eine Differenzgeschwindigkeit zwischen eigentlicher Verdampfung der Flüssigkeit und der Gegenkondensation des Dampfes ist, fällt ja letztere im Vakuum vollkommen weg.)

¹⁾ Stefan, l. c. — ²⁾ Ann. d. Phys. **22**, 1, 152, 1884.

gesättigt sei, also die Flüssigkeit eine sehr große Verdampfungsgeschwindigkeit hätte.

Mache¹⁾ machte Versuche mit einer ähnlichen Apparatur wie Winkelmann und erhielt auch ganz ähnliche Ergebnisse. Er nimmt an, daß bei seinen Versuchen mit Wasser eine Kühlung der Oberfläche zu vernachlässigen sei und seine Meßergebnisse also bedeuten, daß die Dampfbildung aus der Flüssigkeit mit bestimmter endlicher (nicht allzu großer) Geschwindigkeit erfolge.

Le Blanc und Wuppermann²⁾ hingegen finden bei ihren Verdampfungsversuchen aus Metallröhren und mit anderen Flüssigkeiten als Wasser keine Abweichungen vom Stefanschen Gesetz und erklären die Abweichungen bei Winkelmann und Mache durch eine Temperaturerniedrigung des Flüssigkeitsmeniskus zufolge des schlechten Wärmeüberganges durch das Glas.

Bei neueren Versuchen von Mache³⁾ wird ein ziemlicher Einfluß des Gases, in welches die Verdunstung erfolgt, auf den Wert des V. K. festgestellt und die „Deutung der Abweichungen aus einer Temperaturerniedrigung der verdampfenden Oberfläche für die bei den Versuchen bestehenden Verhältnisse entkräftet“; so spricht z. B. die Tatsache, daß der bei Verdampfung in Wasserstoff gefundene V. K. etwa doppelt so groß ist als der bei gleicher Temperatur in Luft und Stickstoff erhaltene gegen einen allzu großen Temperatureffekt.

R. Schirmer versucht neuerdings⁴⁾, mit Thermoelementen direkt die Temperaturerniedrigung der verdampfenden Oberfläche im Röhrchen zu messen sowie unter vereinfachenden Annahmen zu berechnen. Er schließt, daß bei solchen Diffusionsversuchen auch bei größeren Belastungen keine Dampfdruckerniedrigung an der Wasseroberfläche auftritt, sondern die Abweichungen vom Stefanschen Gesetz ausschließlich durch den „Temperatureffekt“ zu erklären sind. An einer späteren Stelle meiner Arbeit wird jedoch gezeigt werden, daß diesen Messungen keine quantitative Bedeutung zukommt.

Zunächst soll aber auf das Problem der Oberflächentemperaturmessung der verdampfenden Flüssigkeit nicht näher eingegangen werden, sondern eine andere Schwierigkeit erörtert werden, die sich bald bei allen Verdampfungsversuchen eingestellt hatte: es zeigte sich nämlich ein sehr *großer Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit* der Flüssigkeit auf die Ver-

¹⁾ Wiener Ber. **119**, 1399, 1910. — ²⁾ ZS. f. phys. Chem. **91**, 143, 1916.
— ³⁾ ZS. f. Phys. **107**, 310, 1937. — ⁴⁾ VDI-Beiheft „Verfahrenstechnik“
Nr. 6, 170–177, 1938.

dampfungs geschwindigkeit, genauer den V. K.¹⁾ bzw. K. K., ja man nahm früher an, daß alle Versuchsergebnisse, welche für den K. K. Werte kleiner als 1 lieferten, ausschließlich auf Verunreinigungen zurückzuführen seien.

So fand Knudsen²⁾, daß der K. K. für reinste (flüssige) Quecksilberoberflächen den Wert 1 erreicht, während er schon bei Spuren von Verunreinigungen auf den 2000. Teil sinken kann.

Interessant ist eine neuere Untersuchung von Quecksilberoberflächen mit Elektronenstrahlen³⁾, welche ergab, daß reinste Hg-Oberflächen amorphe Struktur zeigen, während schon Spuren von Verunreinigungen eine kristalline Struktur verursachen.

Bennewitz⁴⁾ erhält für den K. K. von (festem) Cadmium größere Werte, wenn das Drehmesser, welches zur Bearbeitung der Cd-Oberfläche verwendet wurde, auf besonders sorgfältige Weise von Fettspuren gereinigt wurde als bei Nichtbeachtung dieser Vorsichtsmaßregel ($f = 0,388$ bis $0,650$).

Aber nicht nur feste, sondern auch gasförmige Stoffe, die an der verdampfenden Flüssigkeitsoberfläche adsorbiert werden, können den V. K. herabsetzen, wie Verdunstungsversuche von Gudris und Kulikowa⁵⁾ und neuerdings von Mache⁶⁾ beweisen.

Ein weiterer eigenartiger Oberflächeneffekt wurde bei Wasser festgestellt. Mache machte Verdampfungsversuche⁶⁾, bei welchen Wasser unter Vermeidung jeder Dampfblasenbildung einige Grade über den normalen Siedepunkt überhitzt und die hier ausschließlich von der Oberfläche abgedampfte Menge durch Kondensation und Wägung ermittelt wurde. Die Temperatur der Wasseroberfläche wurde mit einem geeigneten Thermoelement gemessen und auf wenige Prozente gleich gefunden, ob nun der Schwerpunkt der Lötstelle genau in der idealen, ebenen Wasseroberfläche lag oder etwas darüber eingestellt war, so daß das Wasser durch die kapillaren Kräfte hinaufgezogen wurde. Hierdurch erschien die Oberflächentemperatur, obwohl ein Anstieg der Temperatur gegen das Flüssigkeitsinnere festgestellt wurde, durch die Messung ziemlich genau bestimmt und es wurde das Temperaturmeßproblem zunächst weiter nicht kritisch betrachtet. Hingegen wurde festgestellt, daß offenbar aus dem Glase durch das Wasser gewisse Bestandteile gelöst werden, welche die frische Wasseroberfläche verändern; bei oftmaligem und langem Behandeln mit heißem Wasser

¹⁾ ZS. f. Phys. **110**, 189, 1938. — ²⁾ Ann. d. Phys. **47**, 697, 1915. — ³⁾ G. L. J. Bailey u. S. Fordham, Proc. Phys. Soc. **50**, 63–67, 1938. — ⁴⁾ K. Bennewitz, l. c. — ⁵⁾ ZS. f. Phys. **25**, 121, 1924. — ⁶⁾ Ebenda **107**, 310, 1937.

tritt nach und nach eine Verarmung des Glases an diesen löslichen Bestandteilen ein, wenngleich eine wirkliche Erschöpfung wohl nie erreicht werden kann.

Es ist schon seit langem bekannt, daß (insbesondere destilliertes) Wasser aus dem Glase Bestandteile herauslaugen kann (besonders Alkalisilikate, bei höheren Temperaturen wohl auch andere Verbindungen); der Angriff wird durch Temperatursteigerung außerordentlich beschleunigt. Die gelösten Mengen¹⁾ sind so klein, daß eine Veränderung des Wassers etwa im Sinne einer Salzlösung undenkbar ist. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die aus dem Glas gelösten Bestandteile zufolge ihrer vom Wasser verschiedenen Kapillarkonstanten sich an der Oberfläche anreichern und dort eine Art Glashaut bilden, welche die Verdampfung der Wassermolekeln behindert.

Dieser „Glaseffekt“²⁾ konnte auch künstlich hervorgerufen werden, indem man Glasscherben mehrere Stunden in doppelt destilliertem Wasser kochen ließ und das so entstandene „Glaswasser“ untersuchte. Während in einem durch mehrmonatige Verwendung ausgelaugten Glasgefäß für doppelt destilliertes Wasser ein mittlerer V. K. von $9,6 \cdot 10^{-6}$ [cm/sec · mm Hg] erhalten wurde, ergab sich der V. K. von „Glaswasser“ im Mittel zu $5,1 \cdot 10^{-6}$; weil die aus dem Glas gelösten Bestandteile in erster Linie aus Alkalisilikaten bestehen dürften, wurde doppelt destilliertes Wasser untersucht, dem man eine Spur (auf 1 Liter Wasser etwa 10^{-3} g) Wasserglaslösung (Lösung von Alkalisilikaten, hauptsächlich Na-Silikat) zugesetzt hatte. Hierfür fand man $4,5 \cdot 10^{-6}$.

Damit war der Nachweis erbracht, daß bei Verdampfungsversuchen mit Wasser in Glasgefäßen die Wasseroberfläche durch aus dem Glas gelöste Bestandteile stark verändert und die Geschwindigkeit der Dampfbildung aus der Flüssigkeit wesentlich herabgesetzt wird. Ferner ist zu erwarten, daß sich der Glaseffekt beim normalen Siedepunkt im allgemeinen viel stärker bemerkbar machen wird als bei Verdunstungsversuchen oder bei Verdampfungsversuchen bei niedrigen Drucken, bei denen die Temperatur des verdampfenden Wassers weit unter 100° liegen kann.

Jedenfalls zeigte die außerordentlich starke Abhängigkeit des V. K. von der Oberflächenbeschaffenheit des Wassers die Notwendigkeit, nach Methoden zu suchen, bei denen die Verdampfung von möglichst reinen Oberflächen ausgeht. Solche sind die sich ständig frisch bildenden Oberflächen von *Dampfblasen* in überhitzter Flüssigkeit. Mache untersuchte

¹⁾ Vgl. z. B. Kohlrausch, Praktische Physik. — ²⁾ ZS. f. Phys. **110**, 191, 1938.

solche Dampfblasen, die sich aus kurzen, einseitig offenen, in die überhitzte Flüssigkeit getauchten Kapillaren entwickeln¹⁾).

Während man aber beim oben erwähnten Kondensations-Wägungsverfahren mit einem in die Oberfläche getauchten Thermoelement wenigstens die mittlere Temperatur einer dünnen Oberflächenschicht messen konnte, sieht man leicht ein, daß eine Oberflächentemperaturmessung bei einer bewegten Blase schlechterdings unmöglich ist. Man muß sich damit begnügen, ein Thermoelement in die Nähe der sich bildenden Blase zu bringen und durch Veränderung der Versuchsbedingungen (Größe und Bildungsgeschwindigkeit der Bläschen) einen Einblick in den Fehler zu bekommen, den man bei dieser „Oberflächentemperaturmessung“ begeht. Wählt man verschiedene Röhrchendurchmesser r , läßt jedoch die gemessene Überhitzung bei allen Versuchen konstant, so zeigt sich ein außerordentlich steiler Anstieg des gemessenen V. K. (der wahre V. K. ist eine Konstante) mit kleiner werdendem Röhrchen- bzw. Bläschenradius (R). Die bei der Überhitzungsmessung gemachten Fehler werden nämlich um so geringer, je kleiner und rascher die Bläschen sich bilden, denn um so besser wird auch der Wärmeübergang an die verdampfende Oberfläche. Der Anstieg der Kurve $K = K(R)$ ist jedoch so steil, daß eine Extrapolation auf $R = 0$, welche vom Standpunkt der Temperaturmessung (abgesehen von etwaigen Oberflächeneffekten) den richtigen K -Wert liefern würde, nicht möglich ist. Der wahre V. K. reiner Wasserflächen gegen ihren eigenen Dampf wird daher wesentlich höher liegen müssen als der höchste, bei einem Bläschenradius von 0,69 mm gemessene Wert von $14 \cdot 10^{-6}$ [cm/sec · mm Hg].

Die im Anschluß daran durchgeführten, nicht veröffentlichten Untersuchungen von Dampfblasen in überhitztem Tetrachlorkohlenstoff ergaben eine ganz ähnliche Abhängigkeit des gemessenen V. K. vom Röhrchen- bzw. Bläschenradius. Sie lieferten zwar höhere, jedoch durchaus nicht um Größenordnungen verschiedene K -Werte als die H_2O -Kurven (unter sonst gleichen Umständen), was in der physikalischen Natur der Flüssigkeiten begründet ist: denn CCl_4 weist wohl eine etwa zehnmal kleinere Verdampfungswärme als Wasser, dafür aber einen wesentlich schlechteren Wärmeübergang auf. Auch Zähigkeit, spezifische Wärme und spezifisches Gewicht sind verschieden. Dadurch wird es verständlich, daß beide Flüssigkeiten trotz ihrer verschiedenen physikalischen Konstanten ungefähr dieselbe Größenordnung der gemessenen K -Werte liefern können. Der Anstieg der CCl_4 -Kurven $K = K(R)$ bzw. $K = K(r)$ ist steiler als der von Wasser,

¹⁾ ZS. f. Phys. 110, 191, 1938.

was darauf schließen läßt, daß der wahre V. K. von CCl_4 höher liegen dürfte als der von H_2O .

Aus diesen Versuchen muß der Schluß gezogen werden, daß an der Oberfläche einer Dampfblase (in einer dünnen Oberflächenschicht) eine beträchtliche Kühlung zufolge Verdampfung vorhanden sein muß, wie dies schon Bosnjaković in seinen Vorstellungen über den Verdampfungsvorgang entwickelt hat¹⁾. Bosnjaković nimmt an, daß die in der äußersten, eben verdampfenden Flüssigkeitsschicht zur Verdampfung nötige Wärme aus der unmittelbaren Umgebung dieser Schicht zugeführt werden muß, daß also in einer dünnen *Grenzschicht* ein Temperaturgefälle $\Delta \vartheta' = \Theta - \vartheta_0$ (Θ = Temperatur im Flüssigkeitsinnern, ϑ_0 = Oberflächentemperatur) zur verdampfenden Oberfläche hin besteht, welches die Zufuhr der Verdampfungswärme aus dem Inneren der Flüssigkeit ermöglicht²⁾.

Diese an und für sich unabweisbare Vorstellung muß offenbar erhalten bleiben, wenn wir nicht gerade das Wachstum einer Dampfblase in überhitzter Flüssigkeit betrachten, sondern die Verdampfung von einer beliebigen, nur mit ihrem eigenen Dampf in Verbindung stehenden, also überhitzten Flüssigkeitsoberfläche. Bedeutet dann r [Cal/kg] die Verdampfungswärme der Flüssigkeit, α [Cal/m² · h · °C] die Wärmeübergangszahl für die Wärmebewegung vom Flüssigkeitsinnern an die äußerste, eben verdampfende Oberflächenschicht, dm [kg] die in der Zeit dt [h] von der Oberfläche O [m²] entwickelte Dampfmenge, so muß der Grenzschicht in der Zeit dt aus dem Flüssigkeitsinnern die Wärmemenge

$$dQ = r \cdot dm = \alpha \cdot O \cdot \Delta \vartheta' \cdot dt$$

zugeführt werden. Das Temperaturgefälle in der Grenzschicht wird

$$\Delta \vartheta' = \frac{r}{\alpha} \cdot \frac{dm}{dt \cdot O} = \frac{r \cdot \mu}{\alpha}, \quad (6)$$

wobei unter $\mu = \frac{dm}{dt \cdot O} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \right]$ die Verdampfungsgeschwindigkeit schlechthin oder die Belastung verstanden wird.

¹⁾ F. Bosnjaković, Techn. Mech. u. Thermodyn. 1, 358, 1930. —

²⁾ Diese Größe wird bei B. mit ΔT bezeichnet und „Überhitzung“ genannt. Jedoch ist unsere Bezeichnungsweise richtiger und günstiger:

$$\begin{array}{ll} \text{Temperaturgefälle} & \Delta \vartheta' = \Theta - \vartheta_0 \\ \text{Oberflächenüberhitzung} & \Delta \vartheta = \vartheta_0 - \vartheta_s \\ \text{Flüssigkeitsüberhitzung} & \Delta \vartheta' + \Delta \vartheta = \Theta - \vartheta_s \end{array}$$

Denn die Annahme B', daß die Flüssigkeitsoberfläche selbst Siedetemperatur hätte, kann, wie schon oben gezeigt, physikalisch nicht zutreffen, mag aber für Fälle der Praxis oft eine genügend genaue Näherung darstellen, insofern meist $\Theta - \vartheta_0 \gg \vartheta_0 - \vartheta_s$ ist.

Das Temperaturgefälle muß also, wie auch anschaulich klar erkennbar, um so größer sein, je größer die Verdampfungswärme, je größer die pro Oberflächen- und Zeiteinheit verdampfte Menge und je schlechter der Wärmeübergang.

Eine sehr schöne Bestätigung der Richtigkeit der Gleichung (6) liefern uns Maches Dampfblasenversuche. Man kann nämlich unter sinngemäßer Anwendung von Gleichung (6) sowie der Gleichung (1) die Abhängigkeit des gemessenen V. K. von den Versuchsbedingungen vollkommen aus der Veränderlichkeit des Temperaturmeßfehlers bei der Überhitzungsmessung mit den Versuchsbedingungen erklären, worauf hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll. Umgekehrt erhalten wir unter Benutzung von Gleichung (6) Wärmeübergangszahlen, die mit den für siedende Flüssigkeiten und insbesondere für Dampfblasen in überhitzten Flüssigkeiten auf andere Weise bestimmten praktisch vollkommen übereinstimmen.

Damit steht also eindeutig fest, daß an jeder verdampfenden Flüssigkeitsoberfläche in einer dünnen Grenzschicht ein nach Maßgabe des Wärmeüberganges und der Verdampfungsgeschwindigkeit entsprechend großes Temperaturgefälle bestehen muß und somit die Messung der Temperatur einer verdampfenden Flüssigkeitsoberfläche nur mit besonderen Methoden gelingen kann. Die Größe des Temperaturgefälles in der Grenzschicht einer bewegten Blase ($\Delta \vartheta'$) bzw. die wahre Oberflächenüberhitzung $\Delta \vartheta$ und damit der wahre V. K. können durch direkte Messung nicht festgestellt werden. Jedoch besteht eine solche Möglichkeit bei ebener überhitzter Oberfläche, wie sie bei sorgfältiger Vermeidung jeder Dampfblasenbildung zu erzielen ist, wenn nur das Temperaturmeßgerät entsprechend fein gewählt wird.

Wendet man Gleichung (6) auf den Wärmeübergang an eine *ebene* Flüssigkeitsoberfläche an, für welchen die Wärmeübergangszahlen bei den in den Versuchen üblichen Belastungen (von etwa $(50 \text{ bis } 500) \cdot 10^{-6} [\text{cm/sec}]$) etwa um eine Größenordnung kleiner sind als die für aufsteigende Dampfblasen, so liegt die Dicke der zu erwartenden Grenzschicht, in der das Temperaturgefälle auftritt, für Wasser aber auch für CCl_4 etwa bei einigen 0,1 mm.

Alle bisherigen Messungen nach Maches Kondensations-Wägungsverfahren, bei welchen die 0,08 mm starken Thermoelementdrähte (Lötstelle mit 0,15 mm Dicke) zur Messung der Oberflächentemperatur in dünnen Glasspitzen, die aber doch etwa 0,55 mm Durchmesser hatten, staken, konnten daher auch nicht annähernd die richtige Oberflächentemperatur geben, sondern nur die mittlere Temperatur einer dünnen Oberflächenschicht.

Dadurch wurden alle Überhitzungen zu groß und alle V. K. zu klein gemessen.

Man muß also die Temperaturmessung verfeinern, insbesondere wird man versuchen, das Temperaturgefälle in der Grenzschicht selbst zu messen. Ein hierzu geeignetes Verfahren wurde in der vorliegenden Arbeit entwickelt. Es zeigte sich dabei, daß die Temperatur vom Flüssigkeitsinnern bis an die Grenzschicht heran praktisch konstant blieb, um dann in der wenige 0,1 mm starken Grenzschicht, wie zu erwarten war, linear zur Oberflächentemperatur abzusinken. Das Temperaturgefälle in der Grenzschicht betrug je nach der Belastung mehrere Grade, während die eigentliche Überhitzung der Oberfläche bei Wasser nur wenige $0,01^{\circ}\text{C}$, bei CCl_4 im Mittel bei $0,001^{\circ}\text{C}$ ausmachte.

In unmittelbarer Nähe der Flüssigkeitsoberfläche zeigte die Temperaturkurve Abweichungen von der Linearität, die sich vollkommen aus der Größe der Lötstelle erklären ließen; die wahre Temperatur einer verdampfenden Flüssigkeitsoberfläche läßt sich danach auch mit dem feinsten Thermoelement nicht durch direkte Messung, sondern nur durch Extrapolation ermitteln.

Ein ähnliches Verfahren der Extrapolation hat bereits Heidrich¹⁾ angewendet, nur war seine Temperaturmessung offenbar noch zu grob, um richtige Werte für die tatsächliche Oberflächenüberhitzung zu erhalten. So berechnet man aus seinen Verdampfungsversuchen mit Wasser einen mittleren V. K. von $29,8 \cdot 10^{-6}$ (ausgenommen die beiden ersten Versuchsreihen, welche herausfallen und ein mittleres $K = 71,8 \cdot 10^{-6}$ liefern), ein Wert, der nur etwa dreimal so groß ist wie der höchste, von Mache²⁾ ohne Extrapolation gemessene ($10,0 \cdot 10^{-6}$). Versucht man Maches Messung nachträglich zu korrigieren, indem man mit Hilfe der von ihm angegebenen Gradientenmessung³⁾ linear auf die Oberfläche extrapoliert, so erhält man etwa $20 \cdot 10^{-6}$, ein Wert, der in seiner Größenordnung dem von Heidrich gemessenen entspricht, woraus man ersieht, daß auch Heidrichs Meßgenauigkeit offenbar noch zu gering war.

Indessen liegt der V. K. des Wassers nach meinen neuen Messungen um eine Größenordnung höher. Er beträgt im Mittel $270 \cdot 10^{-6}$ [cm/sec · mm Hg], was etwa 2 % des gaskinetischen Maximahwertes $13400 \cdot 10^{-6}$ entspricht. Gleichzeitig wurde der „Glaseffekt“ Maches bestätigt, der V. K. von „Glaswasser“ zu $150 \cdot 10^{-6}$ oder etwa 1 % gefunden. Diese Werte stimmen in ihrer Größenordnung vollkommen überein mit den von Alty bei niedrigen

¹⁾ Vgl. A. Heidrichs Versuche bei K. Schreiber, ZS. f. techn. Phys. 14, 81, 1933. — ²⁾ ZS. f. Phys. 110, 190, 1938. — ³⁾ Ebenda 107, 312, 1937.

Drucken von wenigen mm Hg gemessenen von etwa 4 % des gaskinetischen Wertes ¹⁾).

Die Untersuchung von CCl_4 ergab, daß hier innerhalb der Meßgenauigkeit der gaskinetische Maximalwert oder zumindest seine Größenordnung erreicht wird und bestätigt damit ebenfalls eine Messung Altys bei niedrigen Drucken ¹⁾. Gleichzeitig aber beweisen die Versuche, daß der für das Vakuum bzw. für niedrige Drucke gültige und der auf höhere Drucke (Barometerstand) bezogene V. K. einer Flüssigkeit sich nicht größenordnungsmäßig voneinander unterscheiden, eine Ansicht, die vom Verfasser an anderer Stelle mittels einer einfachen Überlegung vertreten wurde.

Weiter ist man auf Grund der neuen Messungen endlich in der Lage, ein abschließendes Urteil über das vielumstrittene Problem der Verdampfungs- bzw. *Verdunstungsversuche aus Röhrchen* (mit Wasser) zu geben. Selbstverständlich tritt auch beim Meniskus im Röhrchen nach Maßgabe der Belastung und des Wärmeüberganges ein Temperaturgefälle zur Oberfläche hin auf, so daß von einer Gleichheit der Oberflächentemperatur mit der gemessenen Badtemperatur, wie dies Maché in der ersten Arbeit annahm, wohl nie gesprochen werden kann. Ebenso wenig stichhaltig aber ist die von verschiedenen Autoren, zuletzt von R. Schirmer, geäußerte Ansicht, daß die (bei größeren Belastungen auftretenden) Abweichungen vom Stefanschen Gesetz vollkommen aus einer Temperaturerniedrigung der verdampfenden Oberfläche zu erklären seien oder, was dasselbe ist, daß der V. K. des Wassers den gaskinetischen Maximalwert erreiche.

Denn um dies nachzuweisen, sind einmal sowohl die Rechnung wie auch die Versuche Schirmers zur Temperaturmessung der Oberfläche zu ungenau, da zur wirklichen Entscheidung des Problems, wie man sich leicht überlegt, eine Bestimmung der Oberflächentemperatur auf etwa 0,01 bis 0,02° C erforderlich ist. Die Rechnung ist ihrer Natur nach nur eine Näherungsrechnung, da sie als Randwertproblem der reinen Wärmeleitung vor allem Konvektionsströmungen nicht berücksichtigen kann und weiter die Krümmung des Meniskus wegen mathematischer Schwierigkeiten nicht in Rechnung stellt. Was Schirmers Messung betrifft, so wäre es auch hier besser, das Thermoelement von unten einzuführen, um Störungen des Diffusionsvorganges sowie Fälschungen der tatsächlichen Temperatur (die Drähte sind feucht; durch die kapillaren Kräfte wird beim Eintauchen der Lötstelle sowie der beiden zu ihr führenden Drähte die Gestalt des ungestörten Flüssigkeitsmeniskus vollkommen verändert) zu vermeiden.

¹⁾ T. Alty, l. c.

Vor allem aber ist die Messung der Oberflächentemperatur einer verdampfenden Flüssigkeit mit einer Genauigkeit von 0,01 bis 0,02° C, wie die Erfahrungen der vorliegenden Arbeit zeigen, schon bei ebener Oberfläche nur bei Anwendung der allergrößten Sorgfalt, außerdem überhaupt nur durch Extrapolation und nie durch direkte Messung möglich; bei engen Röhrchen, wo die Lötstelle des messenden Thermoelementes einen beträchtlichen Teil des Flüssigkeitsmeniskus bedeckt und dadurch das Temperaturfeld der ungestörten verdampfenden Oberfläche sehr stark verändert, ergeben sich solche Fehlermöglichkeiten, daß von einer genauen Messung der Oberflächentemperatur keine Rede sein kann. (Der Zeitpunkt des Abreißens des Thermoelementes von der Wasseroberfläche, der von Schirmer beobachtet und von ihm als maßgeblich für die Oberflächentemperatur betrachtet wurde, liefert z. B. nach meinen Messungen bei der ebenen Oberfläche nicht im entferntesten die wahre Oberflächentemperatur, vgl. S. 234 sowie Fig. 3.)

Neben diesen besonderen Temperaturmeßschwierigkeiten kommt allgemein bei Verdunstungsversuchen noch ein weiterer unsicherer Faktor hinzu, dessen Einfluß derzeit weder experimentell noch theoretisch quantitativ festgelegt ist: die Adsorption des Gases in der Oberflächenschicht der Flüssigkeit hat zweifellos einen Einfluß auf die Größe des V. K. Man sollte daher nach einem Vorschlag Maches die bei Verdunstungsversuchen erhaltenen V. K. im besonderen als Verdunstungskoeffizienten bezeichnen. Sie liegen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen stets niedriger als die Verdampfungskoeffizienten, welche für die Verdampfung einer Flüssigkeit gegen ihren eigenen Dampf gelten.

Schließlich spielt bei Verdunstungsversuchen von Wasser aus Glasröhrchen (besonders bei höheren Temperaturen) auch hier der Glaseffekt eine Rolle (man bedenke die Kleinheit des freien Meniskus zur Größe der zylindrischen Berührungsfläche zwischen Wasser und Glas), wie dies mehrere neue, weiter nicht veröffentlichte Versuche Maches beweisen.

Es ist also abschließend festzustellen, daß bei Verdunstungsversuchen aus Röhrchen (bei Wasser) zweifellos eine beträchtliche Kühlung der Oberfläche zufolge Verdampfung vorhanden ist, wenngleich diese (wegen der allseitigen Umschließung mit der Badflüssigkeit) geringer sein wird als — bei sonst gleichen Versuchsbedingungen — im Falle der Verdunstung von einer ebenen Oberfläche. Die in Versuchen beobachteten Abweichungen vom Stefanschen Gesetz lassen sich nicht allein durch die Kühlung der Oberfläche erklären, sondern es sind hierfür auch der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit und die Natur der untersuchten Flüssigkeit besonders

maßgeblich, so daß z. B. für Wasser der gaskinetische Maximalwert für den V. K. bei weitem nicht erreicht wird, wenn auch die Werte Maches zufolge des Temperatur-, Gas- und Glaseffektes um mehr als eine Größenordnung zu klein erhalten wurden. Jeder direkte Versuch der Temperaturmessung des Flüssigkeitsmeniskus in einem engen Röhrchen muß an der Unmöglichkeit, die nötige Genauigkeit von 0,01 bis 0,02° C zu erreichen, scheitern. Aber selbst bei genauester Temperaturmessung bliebe noch der von den anderen Einflüssen nur schwer trennbare Einfluß des Gases auf den Wert des V. K., so daß Verdunstungsversuche in Röhrchen nicht geeignet erscheinen, die Frage nach dem V. K. der Flüssigkeiten zu beantworten.

Ein weiteres Ergebnis meiner Messungen bildet die direkte experimentelle Bestätigung der *Grenzschichttheorie von Bosnjaković* beim Wärmeübergang an verdampfende Flüssigkeitsoberflächen. Freilich muß beim „Verdampfen“ die Oberfläche der Flüssigkeit immer, wenn auch unter Umständen sehr wenig, überhitzt sein, was Bosnjaković nicht genau genug betont hat, wie aus seiner Bezeichnung „Überhitzung“ für das Temperaturgefälle in der Grenzschicht hervorgeht. In einer weiteren Arbeit ¹⁾ macht er Annahmen, die zu einer der Formel $\mu = K \cdot \Delta p$ analogen Gleichung führen (bei normalen Drucken), versteht aber unter Δp eine dem Temperaturgefälle $\Delta \vartheta'$ [gegeben durch Gleichung (6)] entsprechende Größe und nicht das der Oberflächenüberhitzung $\Delta \vartheta$ entsprechende Druckintervall.

Die bei der Oberflächentemperaturmessung verdampfender Flüssigkeiten auftretenden Schwierigkeiten, bedingt durch das je nach Belastung und Wärmeübergang mehrere Grade betragende Temperaturgefälle in einer z. B. bei ebener Oberfläche nur wenige 0,1 mm dicken Grenzschicht, werfen die Frage auf nach einer grundsätzlich richtigen *Oberflächentemperaturmessung ohne Störung der Oberfläche* durch ein Meßgerät. Eine solche könnte nur auf dem Umweg über die (genau bekannte) Temperaturabhängigkeit irgendwelcher, mit dieser Oberfläche in Zusammenhang stehenden und ohne Verletzung oder sonstige Beeinflussung der Oberflächentemperatur sehr genau meßbaren physikalischen Größen erfolgen. Als solche kommen in Frage: die Kapillarkonstante, die diffuse oder die optische Reflexion monochromatischer Strahlung, die Totalreflexion von Röntgenstrahlen. Wie leicht einzusehen, sind die experimentellen Schwierigkeiten solcher Messungen, vor allem im Hinblick auf die Genauigkeit, ganz außerordentlich große. So müßte z. B. die Kapillarkonstante auf 1/2 % genau (absolut!)

¹⁾ F. Bosnjaković, Forschg. a. d. Geb. d. Ing.-Wes. 3, 135, 1932.

gemessen werden, um die Oberflächentemperatur der Flüssigkeit auf 1° C genau zu erhalten.

Trotzdem hat sich Alty diese Aufgabe gestellt¹⁾. Er untersuchte die Verdampfung von Tropfen (bei niedrigen Drucken), die sich am unteren Ende einer Glaskapillare bilden, welcher von oben dauernd langsam Flüssigkeit zufließt. Aus dem Tropfengewicht kann die der Oberflächentemperatur entsprechende Kapillarkonstante bestimmt werden und über deren bekannte Temperaturabhängigkeit daraus die Oberflächentemperatur des verdampfenden Tropfens ermittelt werden. Für Wasser ergab sich bei Temperaturen zwischen + 4° C und - 8° C im Mittel als K. K., und zwar unabhängig vom Druck (in dem beobachteten Intervall von wenigen mm Hg): $f = 0,036$, was nach Gleichung (4) einem V. K. $K_0 = \frac{0,05832}{1,00}$

$\cdot 0,036 \cdot \sqrt{\frac{18}{271}} = 541 \cdot 10^{-6}$ [cm/sec · mm Hg] entspricht, also nur etwa 4 % des gaskinetischen Maximalwertes $15000 \cdot 10^{-6}$ ausmacht.

Die zumindest als größenordnungsmäßig anzusprechende Übereinstimmung dieses Wertes mit dem von uns bei Atmosphärendruck zu 2 % gefundenen ist nach S. 213 weiter nicht verwunderlich. Ja man könnte sogar an eine noch bessere Übereinstimmung denken, wenn man beachtet, daß bei unseren Messungen mit 100gradigem Wasser auch in dem sehr oft ausgelaugten Glasgefäß²⁾ zweifellos noch ein Glaseffekt vorhanden sein muß, der offenbar größer ist als ein allenfalls bei Altys Versuchen bei den niedrigen Temperaturen auftretender geringer Glaseffekt. Zur endgültigen genauen Sicherstellung des wahren V. K. reiner Wasserflächen müßten daher Verdampfungsversuche in Quarzgefäßen, oder besser etwa in versilberten oder vergoldeten Glasgefäßen oder noch besser in Platingefäßen gemacht werden.

Weitere Untersuchungen Altys an verschiedenen Flüssigkeiten und festen Körpern (l. c.) lieferten das Ergebnis, daß Substanzen mit großem *Dipolmoment* einen sehr kleinen K. K. besitzen, so z. B. Wasser: $f = 0,036$; Äthylalkohol: sehr kleiner Wert, der nicht näher angegeben wird; synthetischer Kampfer (fest) 0,17; Benzoesäure (fest) < 0,29. Bei Substanzen, welche hingegen kein Dipolmoment aufweisen, werden praktisch keine Molekeln an der Oberfläche reflektiert und der Wert des K. K. ist nahezu 1: flüssiges Hg (Knudsen, Volmer und Estermann, Bennewitz); CCl₄, Benzol; Jod (fest), Naphthalin (fest). Neuere Messungen über den K. K.

¹⁾ Phil. Mag. 15, 82, 1933. — ²⁾ Es war das von Mache seit mehr als einem Jahr zu Verdampfungsversuchen verwendete Gefäß.

von Quecksilberhalogeniden, deren langgestreckte Molekeln kein Dipolmoment besitzen¹⁾, scheinen diese im Hinblick auf die elektrische Abstoßung der Molekeln an der Oberfläche sehr verständliche Erfahrungsregel zu bestätigen. Eine Prüfung dieser Gesetzmäßigkeiten könnte vielleicht durch Verdampfungsversuche in elektrischen Feldern erfolgen. Auch wird die Frage zu untersuchen sein, ob und in welcher Weise das Dipolmoment einer Substanz einen Einfluß auf die Adsorption von Gasen, flüssigen und festen Verunreinigungen an der verdampfenden Flüssigkeitsoberfläche hat. Es wäre nämlich denkbar, daß gerade Substanzen mit großem Dipolmoment besonders leicht zu Verunreinigungen ihrer Oberfläche neigen und daher besonders niedrige Werte des V. K. liefern.

Allgemein kann man auf Grund der bisher an Flüssigkeiten, besonders aber an festen Körpern (Literatur s. z. B. bei Volmer, l. c.) zahlreich ausgeführten Versuche sagen, daß die vielfach geäußerte Meinung, der K. K. sei für alle Substanzen wenigstens ungefähr gleich 1, durchaus nicht richtig ist. Vielmehr läßt sich ein Überblick über die bisherigen Versuche in die Aussage kleiden, daß der K. K. für die meisten untersuchten Substanzen Werte etwa zwischen 0,1 und 1,0 annimmt. Wasser bildet in dieser Hinsicht eine Ausnahme, deren nähere Untersuchung (Glaseffekt!) derzeit noch aussteht. Ebenso wird man eine Reihe weiterer, geeigneter Flüssigkeiten (insbesondere solche mit großem Dipolmoment wie Nitrobenzol, Nitrotoluol, Alkohol, Äther usw.) zu untersuchen haben, um die obige Erfahrungsregel auf breiterer Basis zu prüfen und allenfalls zu erweitern.

5. Bestimmung des V. K. durch Verdampfungsversuche an überhitzten Flüssigkeiten mit einer neuen Methode der Oberflächentemperaturmessung.

Wird eine Flüssigkeit in einem sehr sorgfältig gereinigten Glasgefäß einige Grade über den dem Atmosphärendruck entsprechenden Siedepunkt überhitzt und vermeidet man dabei jegliche Dampfblasenbildung, so kann man die hier ausschließlich von der ebenen Flüssigkeitsoberfläche abgedampfte Menge leicht durch Kondensation und Wägung ermitteln. Zur experimentellen Bestimmung des V. K. muß dann noch gemäß der Definitionsgleichung (1) der Überdruck $\Delta p = \pi_{g_0} - \pi_{g_s}$ bestimmt werden. Er folgt mit Hilfe von Sättigungsdrucktabellen aus der gemessenen Überhitzung der Oberfläche: $\Delta \vartheta = \vartheta_0 - \vartheta_s$. Hierzu ist es einmal nötig, auf irgendeine Weise den Siedepunkt ϑ_s der Flüssigkeit zu realisieren, was entweder in einem geeigneten Siedegefäß oder auch, wie die Versuche

¹⁾ F. Metzger u. E. Miescher, Nature **142**, 572, 1938.

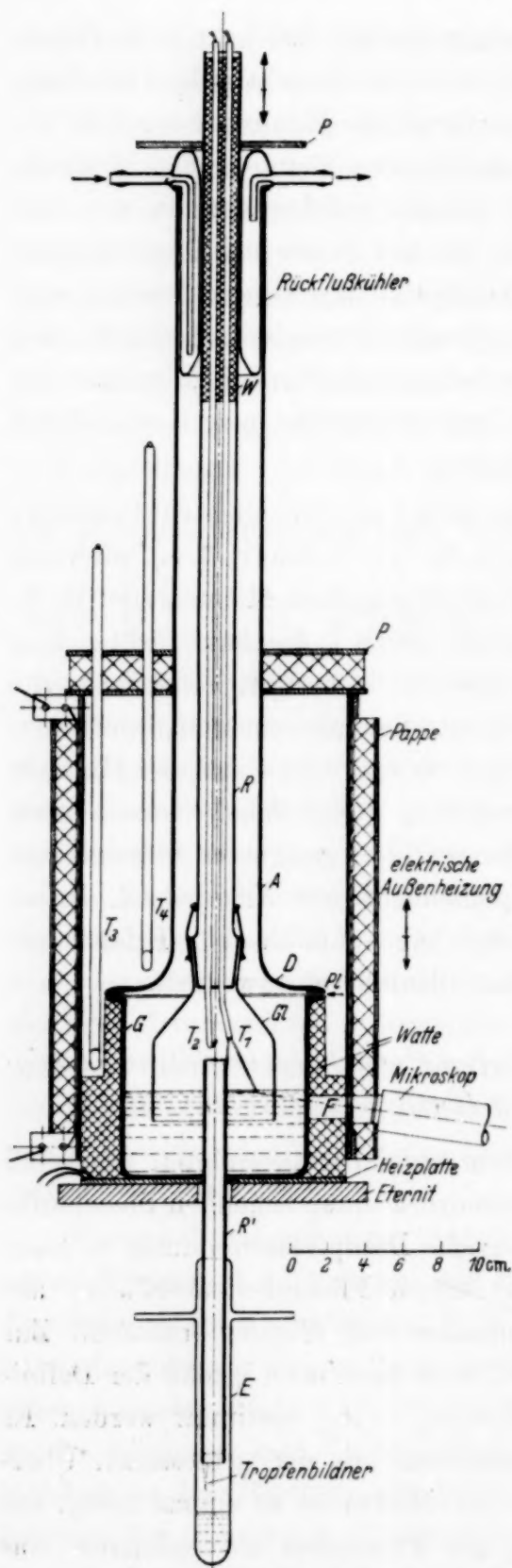


Fig. 1. Verdampfungsgefäß zur Bestimmung des V. K. an überhitzten Flüssigkeiten mit gleichzeitiger Messung der Siedetemperatur im Dampfraum.

zeigen, direkt im Dampfraum über der überhitzten Flüssigkeit geschehen kann. Weiter muß die Temperatur ϑ_0 der verdampfenden Oberfläche gemessen werden, und hierin liegt die ganze Schwierigkeit jeder K -Messung überhaupt.

Die Versuchsanordnung (Fig. 1) stellt eine Erweiterung und Verfeinerung des von Mach angegebenen *Kondensations-Wägungsverfahrens* (l. c.) dar. Das Verdampfungsgefäß G aus Duraxglas trägt oben einen Planschliff Pl , auf welchem mit Hilfe zweier (nicht gezeichneter) Stahlklammern und Spannfedern der Deckel D aufsitzt. Die Beheizung erfolgt durch eine in der Mitte gelochte Heizplatte. Das Gefäß ist bis auf ein schmales Fenster zur Beobachtung und ein solches zur Beleuchtung (mit einer seitlichen Glühlampe) in Wärmeschutzwatte eingepackt. Durch den zentralen Ansatz A am Deckel, der oben den (Hänge-) Rückflußkühler trägt, führt ein etwa 20 mm starkes Rohr R , an das unten mit Schliff eine Glocke G (Durchmesser 67 mm) dampfdicht angesetzt ist. Der Vollschliff geht unten in zwei dünne Röhrchen für die Thermoelemente T_1 und T_2 über, welche die Aufgabe haben, die Oberflächenüberhitzung zu messen. Der gesamte Dampfraum ist somit in zwei Teile geteilt: der im ringförmigen Außenraum entwickelte Dampf umgibt die Glocke als Dampfschutz-

mantel für den der eigentlichen Messung dienenden Innenraum und steht durch den Ansatz A mit der Atmosphäre in Verbindung, während der innerhalb der Glocke von der ringförmigen Fläche entwickelte Dampf durch das im Boden des Verdampfungsgefäßes eingeschmolzene Rohr R' entweichen muß und an dessen unterem Ende in einer Kühlvorlage (quantitativ) kondensiert. Das die Glocke und die Thermoelemente tragende Rohr ist oben in einem Stativ befestigt und mit Zahn und Trieb höhenverstellbar. Vor einer näheren Beschreibung der Temperaturmessung sei auf einen anderen Umstand hingewiesen.

Im Hinblick auf Versuche mit anderen Flüssigkeiten als Wasser, für welche zur *Herstellung des Siedepunktes* der Bau eines eigenen Siedegefäßes (ein Regnaultsches oder aus Gründen der Reinigung besser ein geeignetes aus Glas) nötig wäre, schien es geboten zu versuchen, ob nicht auch im Dampfraum unseres Verdampfungsgefäßes selbst — bei entsprechenden Maßnahmen — die Siedetemperatur zu realisieren sei, wie dies schon wiederholte Messungen, allerdings bei lebhafter Dampfblasenentwicklung, für Wasser ergeben hatten ¹⁾. Bei der Lösung dieser Aufgabe mußten im wesentlichen zwei Umstände beachtet werden:

1. mußte jede Wärmeabgabe nach außen (insbesondere durch Strahlung) vermieden werden, was durch Schaffung eines Dampfschutzmantels um den eigentlichen Meßraum und durch den Bau einer elektrischen Außenheizung (entsprechend dimensionierte Heizwicklung aus Cekasdraht) erreicht wurde. Zwei schmale Fenster F dienen zur Beleuchtung und Beobachtung. Mit zwei genauen Quecksilberthermometern T_3 und T_4 wird die Temperatur um das Verdampfungsgefäß dauernd kontrolliert. Sie wird stets gleich oder besser um einige $0,10^\circ\text{C}$ höher als die dem Barometerstand entsprechende Siedetemperatur gehalten.

2. Für kontinuierlichen Betrieb, insbesondere für andere Flüssigkeiten als Wasser, ist die Verwendung eines Rückflußkühlers unerlässlich. Während aber in einem normalen Regnaultschen Siedegefäß oder auch bei den zitierten Versuchen ¹⁾ die atmosphärische Luft durch einen kräftigen Dampfstrom vom Dampfraum über der Flüssigkeit sicher ferngehalten wird, ist in unserem Falle die verdampfte Menge so gering, daß eine Diffusion der Luft in unseren Dampfraum stattfinden könnte, wodurch natürlich die Messung der richtigen Siedetemperatur hinfällig würde. Um diese Diffusion

¹⁾ M. Jacob u. W. Fritz, *Forschg. a. d. Geb. d. Ing.-Wes.*, **2**, 435, 1931; W. Fritz u. W. Ende, *Phys. ZS.* **37**, 397, 1936; W. Fritz u. F. Homann, ebenda S. 873.

möglichst zu erschweren, muß man den Rückflußkühler tunlichst weit weg vom Dampfraum unseres Verdampfungsgefäßes verlegen ¹⁾).

Bei Beachtung dieser Maßnahmen konnte nun tatsächlich innerhalb unserer Meßgenauigkeit, die im wesentlichen durch die Genauigkeit des zum Vergleich verwendeten kupfernen Siedegefäßes ²⁾ gegeben war und 0,01 bis 0,02° C betrug, im Dampfraum über der überhitzten Flüssigkeit unseres Verdampfungsgefäßes die dem Barometerstand entsprechende Siedetemperatur realisiert werden. Ja wie die Messungen zeigen, ist die Übereinstimmung bei Mittelung über eine genügend große Zahl von Versuchen eine vollkommene ³⁾).

Die Messung der Überhitzung mit den Thermoelementen. Da man, wie früher gezeigt, in einer nur wenige 0,1 mm dicken Grenzschicht an der Flüssigkeitsoberfläche ein bis zu mehreren Graden betragendes Temperaturgefälle zu erwarten hat, muß man, um überhaupt Aussicht auf eine richtige Oberflächentemperaturmessung zu haben, zunächst zu einem Thermoelement übergehen, dessen Ausdehnung gegenüber der Grenzschicht wenigstens einigermaßen zurücktritt. Jedenfalls muß man auf eine schützende Glashülle verzichten und die Drähte direkt in die Flüssigkeit tauchen. Nach mehreren Zwischenmessungen mit einem Thermoelement mit einer 0,15 mm starken Lötstelle (ohne Glasspitze verwendet) wurde schließlich folgendes Thermoelement zur Überhitzungsmessung verwendet.

Es bestand in seinem wesentlichen Teil aus einem 0,03 mm starken, doppelt emaillierten Kupferdraht und einem 0,03 mm starken, blanken Konstantandraht. Entscheidend war die Herstellung der Lötstelle, da diese einen möglichst kleinen, mit seiner Achse absolut horizontal ausgerichteten Zylinder darstellen mußte, sind doch die Isothermen des Temperaturfeldes der Grenzschicht, welches unser Thermoelement messen sollte, bei ebener Flüssigkeitsoberfläche Horizontalebene. Die Enden der beiden zu verlötenden Drähte wurden mit feinem Schmirgelpapier durch sanftes Darüberstreichen von Hand aus sehr vorsichtig blank gemacht, mit Watte und Alkohol gereinigt; nachdem sie parallel zueinander in einen

¹⁾ Solange diese Maßnahme nicht beachtet wurde, lag die Dampftemperatur in der Glocke etwa um 0,1° C unter der des zum Vergleich verwendeten kupfernen Siedegefäßes. — ²⁾ Vgl. F. Henning, Temperaturmessung, S. 250. — ³⁾ Dies darf aber nicht etwa als Beweis für die Ansicht gewertet werden, der aus einer überhitzten Flüssigkeitsoberfläche entwickelte Dampf hätte genau Siedetemperatur; es ist vielmehr anzunehmen, daß trotzdem der Außenofen stets etwas wärmer als der Siedepunkt gehalten wurde, doch eine Abkühlung des (nur wenige 0,01° C) überhitzten Dampfes bis zur Kondensationszone stattfand (etwa durch Abstrahlung durch das Beobachtungsfenster).

kleinen geeigneten Quetschhahn gespannt worden waren, wurden sie teils von Hand aus, teils mit Hilfe einer feinen Pinzette vorsichtig, aber sehr gründlich verdrillt und dann mit einer nur unter der Lupe sichtbaren Spur säurefreier Lötpaste („Tinol“) bestrichen. Richtete man nun eine etwa 1 cm lange Mikroflamme in einer Entfernung von mehreren cm auf die so vorbereiteten Drahtenden, so bildete sich im Nu ein hauchfeiner, silberglänzender Überzug, und damit war eine *zylindrische Lötstelle von etwa 0,04 mm Durchmesser* erzielt. (Die Dicke der Lötstelle ist geringer als die Summe der beiden Drahtquerschnitte erwarten läßt, da diese beim Blankmachen mit dem Schmirgelpapier noch ziemlich verkleinert wurden.) Mit einer sehr scharfen Schere wurde schließlich die Länge des verlöteten Teiles auf 0,7 mm gekürzt. Selbstverständlich ist es nicht möglich, das ganze Thermoelement aus diesen feinen Drähten zu machen, da dann der Widerstand mehrere 1000 Ω betragen und damit die Empfindlichkeit der Temperaturmessung um Größenordnungen herabgesetzt würde. Deshalb wurden beiderseits der Lötstelle nur etwa 5 bis 6 cm dünner Draht belassen und an 0,08 mm starke, doppelt seidenumspommene Kupfer- bzw. Konstantandrähte angelötet. Um allfällige störende Thermokräfte sicher auszuschalten, wurde auch die zweite Lötstelle des Thermoelementes T_1 genau symmetrisch aus den dünnen Drähten gemacht. Da sich die vier Zwischenlötstellen ganz nahe beisammen und alle auf derselben Höhe im Verdampfungsgefäß, also auf gleicher Temperatur befanden, war die Gewähr geboten, daß praktisch keine störenden Thermokräfte (zufolge allfälliger Verschiedenheit der Drahtmaterialien) auftreten konnten, wie das die Versuche auch tatsächlich bewiesen.

Während die Drähte bei der einen Lötstelle des Thermoelementes T_1 zunächst mit der einen Lötstelle des Thermoelementes T_2 (dessen zweite Lötstelle im kupfernen Siedegefäß ist) verdrillt und dann zusammen spiralgewickelt (Verminderung der Wärmeableitung) in die obere Glasspitze eingeführt werden, muß die andere Lötstelle von T_1 , die eigentliche Meßlötstelle in der Flüssigkeit, noch genau horizontal ausgerichtet werden. Zu diesem Zweck sind an das vom Schliff kommende Zuführungsröhrchen für die Thermoelementdrähte unten zwei dünne Glasstäbchen so angesetzt, daß sie eine Gabel bilden, zwischen deren genau in einer Horizontalebene befindlichen Spitzen das Thermoelement gespannt wird (Fig. 2). Die Lötstelle selbst wird seitlich unter etwa 45° abgebogen und nun mit Hilfe eines 50fach vergrößernden Mikroskopes, mit dem auch die Horizontaleinstellung der gesamten Drähte genau überprüft wird, aufs sorgfältigste horizontal ausgerichtet. Durch diese Anordnung wird erreicht, daß sich

stets ein etwa 2 cm langer Teil der Drähte in unmittelbarer Nachbarschaft der Lötstelle auf der zu messenden Temperatur befindet.

Diese Lötstelle wird nun, in die überhitzte Flüssigkeit getaucht, mit einem langbrennweitigen, um einige Grade geneigten Horizontalmikroskop schräg von unten her durch die Flüssigkeit beobachtet. (Einem Teilstrich der Okularskala entsprechen 0,075 mm.) Im Gesichtsfeld des Mikroskops sieht man alsdann zwei Bilder: das der Lötstelle selbst und das Spiegelbild, welches durch totale Reflexion an der Flüssigkeitsoberfläche entsteht. In

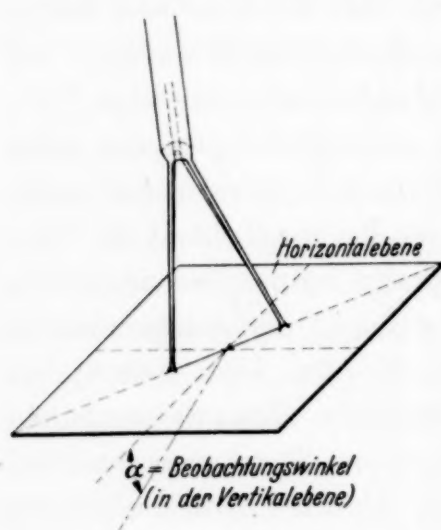


Fig. 2. Die Meßlötstelle von T_1 .

dem Maße, als der Flüssigkeitsspiegel durch Verdampfung sinkt, nähern sich die beiden Bilder einander (ihr Abstand ist gleich der doppelten Entfernung der Lötstelle von der Oberfläche). Es wird nun einerseits mit einer Stoppuhr die Sinkungsgeschwindigkeit, d. h. die Gerade $h = h(t)$, wenn h die Entfernung des Lötstellenschwerpunktes von der Oberfläche und t die Zeit bedeutet, aufgenommen, andererseits gleichzeitig mit einer zweiten Stoppuhr die Temperatur der Lötstelle, genauer die Übertemperatur gegenüber dem Siedepunkt, also die Über-

hitzung $\Delta \vartheta_h$ als Funktion der Zeit beobachtet: $\Delta \vartheta_h = \Delta \vartheta_h(t)$. Eine Kombination beider Messungen [zu jeder als Mittel über ein bestimmtes Zeitintervall, z. B. 15 sec, gemessenen Überhitzung wird aus der Geraden $h = h(t)$ die entsprechende mittlere Höhe abgelesen] liefert die Überhitzung in ihrer Abhängigkeit von der Tiefe unter der Flüssigkeitsoberfläche: $\Delta \vartheta_h = \Delta \vartheta_h(h)$, also den gesuchten Temperaturverlauf in der Grenzschicht.

¹⁾ Es wurde mit einem Kompensationsapparat nach Wolff-Diesselhorst mit „kleinem Widerstand und thermokraftfreier Schaltung“ (vgl. Jaeger, Elektrische Meßtechnik, S. 285) beobachtet, und zwar wurde nicht kompensiert, sondern direkt die Ausschläge beobachtet.

größten Temperaturschwankungen in der überhitzten Flüssigkeit am inneren Rand der Grenzschicht auftraten; sie werden gegen das Innere der Flüssigkeit zu wesentlich kleiner. Die Beobachtung der Thermospannungen erfolgte so, daß über je 15 sec ein zeitlicher Mittelwert über die Ausschläge des Galvanometers gebildet wurde. Beträgt dieser mittlere Fadenkreuzausschlag vom Nullpunkt der Skala a mm, die Empfindlichkeit der Anordnung (gegeben durch die Empfindlichkeit des Galvanometers und den Gesamtwiderstand des Kompensationskreises) e mm Ausschlag pro $1 \mu\text{V} = 10^{-6}$ Volt Thermospannungsänderung, so ist die mittlere Thermospannung während dieser 15 sec $a/e \mu\text{V}^1$).

Selbstverständlich wurden die störenden Thermokräfte am Kompensationsapparat durch Kommutieren des Hilfsstromes vor und nach jeder Messung genau festgestellt und berücksichtigt. Sie konnten durch große Sorgfalt sehr klein gehalten werden und waren bei zahlreichen Messungen überhaupt gleich Null, überstiegen nur selten $1 \mu\text{V}$, nie aber etwa $2 \mu\text{V}$. — Die Empfindlichkeit betrug bei einem der verwendeten Thermoelemente etwa 0,3 mm Skalenausschlag für eine Temperaturänderung von $0,01^\circ\text{C}$. Man könnte meinen, bei einer größeren Empfindlichkeit des Galvanometers, insbesondere etwa verbunden mit einer Registrierung, genauere Resultate erzielen zu können, doch ist dem nicht ganz so, da hierdurch im wesentlichen nur die reine Beobachtungsgenauigkeit gesteigert würde, während die Gesamtgenauigkeit bzw. -ungenauigkeit der vorliegenden Messungen im wesentlichen durch die in der Methode begründeten, zeitlichen Überhitzungsschwankungen, die sich — ganz unabhängig von der Beobachtungsgenauigkeit — grundsätzlich nicht vermeiden lassen, gegeben erscheint.

Die Feinheit des Thermoelementes gestattete nun tatsächlich, den *Temperaturverlauf in der Grenzschicht* an der Flüssigkeitsoberfläche genau zu messen. Den typischen Kurvenverlauf zeigt Fig. 3 (Versuch Nr. 7), wo in der Abszissenrichtung die Höhe des Schwerpunktes der Lötstelle unter der Oberfläche und in der Ordinatenrichtung die in dieser Höhe gegen den Siedepunkt gemessene Überhitzung aufgetragen ist. Es zeigte sich, daß die Temperatur im Flüssigkeitsinnern (größte gemessene Entfernung von der Oberfläche etwa 2 cm) bis an die Grenzschicht heran praktisch konstant blieb, um dann in der nur wenige 0,1 mm starken Grenzschicht, wie zu erwarten, linear zur Oberflächentemperatur abzusinken. Das Temperaturgefälle in der Grenzschicht $\Delta \theta'$ betrug je nach der Belastung mehrere Grade, z. B. bei Wasser bei einer Belastung von ungefähr 4 bis 8 $[\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}]$

¹⁾ Die Zulässigkeit dieser Proportionalität war stets auch noch bei den größten Ausschlägen erfüllt.

etwa 2,5 bis 4° C, während die eigentliche Überhitzung der Oberfläche, wie schon erwähnt, bei Wasser nur wenige 0,01 Grade, bei CCl_4 etwa 0,001° C ausmachte.

Interessant ist der Kurvenverlauf im unteren Teil: In unmittelbarer Nähe der Flüssigkeitsoberfläche tritt eine Abweichung von der Linearität auf, die sich in eine immer stärkere Verflachung der Kurve fortsetzt, wobei in den links von der Ordinatenachse gelegenen Punkten der Schwerpunkt

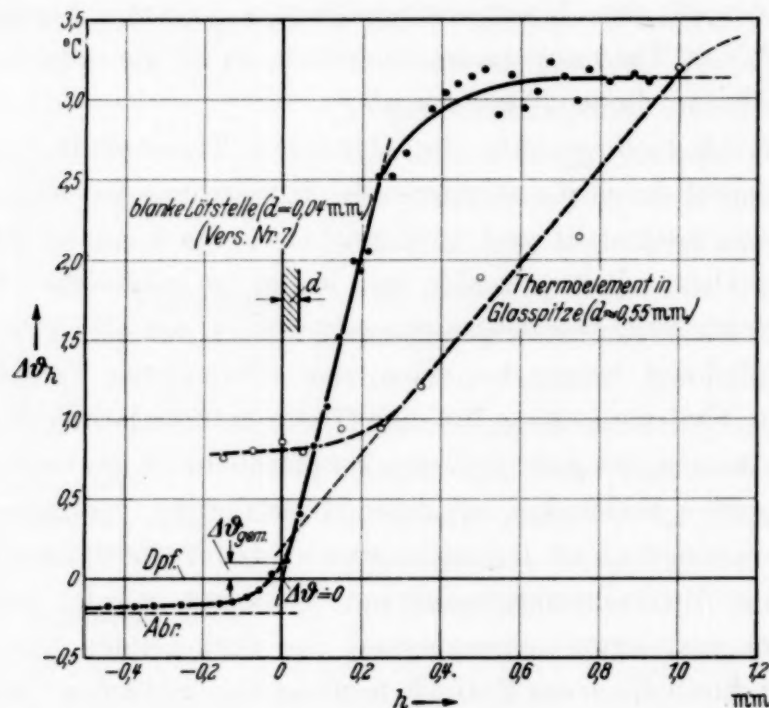


Fig. 3. Der Temperaturverlauf in der Grenzschicht (CCl_4).

der Thermolötstelle über der ebenen Flüssigkeitsoberfläche lag und die Flüssigkeit durch die kapillaren Kräfte zur Lötstelle hinaufgezogen wurde. Daß in diesem Kurventeil die Temperatur der Lötstelle auch unterhalb des Siedepunktes liegen kann, ist verständlich, denn je mehr sich die Lötstelle durch das Sinken des Flüssigkeitsspiegels von der eigentlichen Masse der überhitzten Flüssigkeit entfernt, desto stärker macht sich der Kühlungseffekt zufolge Verdampfung von der benetzten Lötstelle bemerkbar, bis schließlich beim Abreißen (genauer kurz nach dem Abreißen) die tiefste Temperatur der Lötstelle erreicht wird („Abr.“). Nach dem Abreißen steigt die Temperatur der Lötstelle wieder langsam an und nimmt schließlich die Temperatur des Dampfes, wie sie unmittelbar über der überhitzten Flüssigkeitsoberfläche herrscht („Dpf.“), an, welche, im Mittel über viele Versuche, genau mit der Siedetemperatur des bei Wasser zum Vergleich verwendeten kupfernen Siedegefäßes zusammenfällt.

Wesentlich ist der Beginn der Abweichungen von der Linearität vor dem Erreichen der Flüssigkeitsoberfläche. Eine kurze Überlegung zeigt, daß eine solche Abweichung von dem wahren, linearen Temperaturverlauf auch beim allerfeinsten Thermolement eintreten muß. Solange sich nämlich die Lötstelle so tief unter der Oberfläche befindet, daß über ihr eine, wenn auch noch so geringe Flüssigkeitsschicht ist, wird man die mit dem Thermolement beobachtete Temperatur (die mittlere Temperatur der Lötstelle), die wegen des linearen Temperaturfeldes die Temperatur in der Schwerpunksebene der Lötstelle bedeutet, auch als die gesuchte Temperatur in besagter Schwerpunksebene im Temperaturfeld der verdampfenden, ebenen Oberfläche ansehen können. Im Augenblick aber, wo die Lötstelle mit ihrem oberen Rand die ebene Flüssigkeitsoberfläche von unten tangiert oder gar durchstößt, wird das Temperaturfeld der ungestörten, verdampfenden ebenen Oberfläche gestört, denn an jenem Ort der Oberfläche, den die Lötstelle verdeckt, verdampft nichts oder nur weniger als im ungestörten Falle; es wird daher auch jetzt in der unmittelbaren Umgebung der Lötstelle weniger an Verdampfungswärme verbraucht, und da die Zufuhr der Wärme aus dem Flüssigkeitsinnern dieselbe bleibt als im ungestörten Falle, wird die Lötstelle durch den restlichen Wärmebetrag aufgeheizt werden.

Man kann demnach auch mit dem allerfeinsten nur denkbaren Thermolement, wenn man es direkt in eine Flüssigkeitsoberfläche bringt, nur eine zu hohe Temperatur messen und die wahre Temperatur einer verdampfenden Flüssigkeitsoberfläche nur durch *lineare Extrapolation* ermitteln.

Eine sehr schöne und eindeutige Bestätigung dieser Auffassung bieten die Versuche selbst. Die Abweichungen von der Linearität der Kurven beginnen tatsächlich, wie nach obiger Überlegung zu erwarten, in einer Entfernung von der Oberfläche, die der halben Lötstellendicke entspricht. Und zwar trifft dies nicht nur für die Hauptmessungen mit der 0,04 mm starken Lötstelle zu, sondern bemerkenswerterweise auch für das Thermolement mit der 0,15 mm starken blanken Lötstelle, mit dem mehrere Zwischenmessungen gemacht wurden, ja sogar die Vormessungen, bei welchen sich die Lötstelle in einer 0,55 mm dicken Glasspitze (wie bei Mäche) befand, bestätigen diese Auffassung vollkommen. Dies geht sogar so weit, daß im Verlaufe der Hauptmessungen auf Grund dieser Betrachtungen eine Abweichung der Lötstelle von der einjustierten, genau horizontalen Lage, die sich einmal im Laufe der Zeit eingestellt hatte, sofort erkannt wurde, was dann nach der betreffenden Messung tatsächlich durch ein stark vergrößerndes Mikroskop nachgewiesen werden konnte.

Der *Koordinatenursprung* bedeutet den Siedepunkt. Nachdem durch genaue Vorversuche mit Wasser nachgewiesen worden war, daß die Dampftemperatur über der überhitzten Flüssigkeit im Verdampfungsgefäß („*Dpf*“) innerhalb der Meßgenauigkeit mit der in einem üblichen kupfernen Siedegefäß gemessenen („*Sd*“) übereinstimmt (was dann durch die eigentlichen Verdampfungsversuche mit Wasser überaus exakt bestätigt wurde), wurde für CCl_4 als richtiger Ursprung diese Dampftemperatur angesehen, für Wasser wurde „*Sd*“ als Ursprung gewählt und außerdem „*Dpf*“ beobachtet.

Es ist selbstverständlich, daß die „*direkt gemessenen*“ Oberflächenüberhitzungen (Schnittpunkt der Kurve mit der Ordinatenachse), die mit $\Delta \vartheta_{\text{gem}}$ bezeichnet werden sollen, sich um so weniger von der wahren, durch lineare Extrapolation erhaltenen Oberflächenüberhitzungen $\Delta \vartheta$ unterscheiden werden, je feiner das Temperaturmeßgerät ist. Auch das geht aus allen Messungen mit den drei verschiedenen starken Lötstellen gut hervor.

Schon Maché hatte bei seinen Messungen mit Wasser (l. c.) mit seinem *Thermoelement in der Glasspitze* einen gewissen Temperaturabfall zur Oberfläche hin festgestellt, der jedoch zufolge der Größe dieses Temperaturmeßgerätes (Durchmesser = 0,55 mm) zu flach erscheint und den Charakter einer thermischen Grenzschicht vollkommen verwischt. Auch einige vom Verfasser durchgeführte Versuche mit ganz ähnlichen Thermoelementen in Glasspitzen bestätigen diesen Kurvenverlauf. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei CCl_4 , nur sind hier die Unterschiede der mit den Glasspitzen gemessenen Kurven gegenüber dem tatsächlichen Temperaturfeld (wegen der bei CCl_4 dünneren Grenzschicht) noch größer als bei Wasser. Drei Verdampfungsmessungen bei einer mittleren Belastung von $591 \cdot 10^{-6} [\text{cm/sec}]$ lieferten einen mittleren V. K. von $50 \cdot 10^{-6} [\text{cm/sec} \cdot \text{mm Hg}]$. Durch lineare Extrapolation der $\Delta \vartheta/h$ -Kurve (Fig. 3, strichliert) erhält man als richtigeren Wert für die Oberflächenüberhitzung etwa $1/4$ der „*direkt gemessenen*“, wodurch der Mittelwert des V. K. auf etwa $200 \cdot 10^{-6}$ steigt.

Messungen mit CCl_4 . Schon einige Zwischenmessungen mit einem Thermoelement mit 0,15 mm starker, blanker Lötstelle zeigten deutlich, daß eine ausgesprochene Grenzschicht von wenigen 0,1 mm vorhanden sein muß, in der ein Temperaturgefälle von einigen Graden auftritt, und daß die wahre Oberflächenerhitzung, die durch Extrapolation erhalten wird, bei CCl_4 sehr klein sein muß, denn die Geraden gingen ungefähr durch den Ursprung des Koordinatensystems. Die ersten Messungen mit dem neuen Thermoelement (Lötstelle mit 0,04 mm Durchmesser und 2 mm Länge) brachten eine neue Schwierigkeit: es zeigte sich, daß die Kurven nicht durch

den Ursprung des Koordinatensystems, sondern rechts davon vorbeigingen (also negative Überhitzungen lieferten!), im Mittel aus sechs Messungen um 0,25 mm. Die Erklärung ergab sich durch eine sehr genaue Ausmessung der Lötstelle: sie zeigte eine Abweichung von der (bei den Messungen vorausgesetzten) ideal horizontalen Gestalt, und zwar lag der Schwerpunkt um etwa 0,25 mm höher als der Bezugspunkt, welcher bei den Messungen im Gesichtsfeld des Mikroskops beobachtet worden war. Da sich alle beobachteten Höhen auf die (beobachtete) mittlere Temperatur der Lötstelle, also auf die Temperatur in der Schwerpunksebene derselben beziehen, waren alle beobachteten Höhen um 0,25 mm zu groß gemessen worden. Nach Berücksichtigung dieser „Schwerpunktskorrektur“ gingen alle Kurven innerhalb der Meßgenauigkeit wieder durch den Ursprung.

Um diese unangenehme und trotz der genauen Mikroskopkontrolle mit Unsicherheit behaftete Schwerpunktskorrektur auszuschalten, wurde die Lötstelle auf 0,7 mm gekürzt, mit besonderer Sorgfalt horizontal ausgerichtet und diese Einstellung dann später öfter nachgeprüft. Als gute Kontrolle für die Richtigkeit der Einstellung diente später die Tatsache, daß die Abweichungen der $\Delta \vartheta/h$ -Kurve von der Linearität tatsächlich bei 0,02 mm, d. i. der halben Dicke der Lötstelle, begannen. Die Auswertung der Versuche zeigte, daß die extrapolierten Geraden sowohl auf der positiven wie auch auf der negativen Seite der Ordinatenachse endigten, was seinen Grund in den der ganzen Methode zugrunde liegenden natürlichen Schwankungen und Fehlern hat. Es ist klar, daß man unter diesen Umständen nur durch Mittelwertbildung über eine größere Zahl von Versuchen, aber auch dann nur zu einer größenordnungsmäßigen Aussage über die eigentliche Meßgröße kommen kann.

Tabelle 1. Die Oberflächenüberhitzungen von CCl_4 .

	$\Delta \vartheta$ °C	$\Delta \vartheta_{\text{gem}}$ °C		$\Delta \vartheta$ °C	$\Delta \vartheta_{\text{gem}}$ °C
1	+ 0,016	0,188	12	− 0,040	0,094
2	+ 0,008	0,180	13	+ 0,054	0,214
3	− 0,016	0,121	14	− 0,054	0,059
4	− 0,011	0,070	15	− 0,003	0,166
5	+ 0,016	0,134	16	+ 0,067	0,214
6	+ 0,064	0,198	17	+ 0,070	0,185
7	0,000	0,107	18	+ 0,027	0,123
8	− 0,064	0,027	19	− 0,054	0,070
9	− 0,035	0,043	20	+ 0,005	0,134
10	− 0,054	0,072	21	+ 0,025	0,134
11	− 0,011	0,094	Mittel:	+ 0,00057	0,125

Die vorhergehende Tabelle enthält die endgültigen Ergebnisse für CCl_4 bei der für die einzelnen Versuche nur wenig verschiedenen mittleren Belastung von $554 \cdot 10^{-6}$ [cm/sec]; unter $\Delta \vartheta$ sind die durch lineare Extrapolation des Temperaturgradienten erhaltenen Oberflächenüberhitzungen, unter $\Delta \vartheta_{\text{gem}}$ die „direkt gemessenen“, also die auf der Ordinatenachse von der Kurve abgeschnittenen Strecken eingetragen.

Die Tabelle zeigt, daß die extrapolierten Überhitzungen gleichmäßig positiv und negativ verteilt sind. In der Tat errechnet sich das Mittel zu $+0,00057^\circ \text{C}$, ein Wert, der also weit innerhalb unserer Meßgenauigkeit mit der dem *gaskinetischen Maximalwert* des V. K. entsprechenden Überhitzung von $0,001^\circ \text{C}$ (bei der Versuchsbelastung) übereinstimmt¹⁾. An diesem Ergebnis ändert sich auch nichts, wenn man etwa willkürlich einige der Meßwerte weglassen und bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigen wollte. Dies weist darauf hin, daß trotz der an sich sehr großen Schwankungen der Einzelwerte untereinander die Größenordnung des Mittelwertes doch sichergestellt erscheint. Danach unterscheidet sich der V. K. von CCl_4 beim normalen Siedepunkt nicht größenordnungsmäßig von dem theoretischen, maximalen V. K., wie er bei CCl_4 für das Vakuum gilt. Der aus den „direkt gemessenen“ Oberflächenüberhitzungen erhaltene V. K. ist hingegen viel zu klein, nämlich nur etwa 0,72 % des theoretischen Wertes ($188 \cdot 10^{-6}$ [cm/sec · mm Hg]).

Die Größe der Schwankungen der $\Delta \vartheta$ -Werte bei den verschiedenen Versuchen ist gegeben einerseits durch die Ungenauigkeit der Einzelmeßpunkte und der daraus gebildeten Geraden, andererseits aber besonders bei CCl_4 durch die Unsicherheit der Dampftemperatur (die den Koordinatenursprung festlegt), welche, wie die Versuche zeigten, von der Temperatur des elektrischen Außenofens abhängig ist und offenbar je nach Einregulierung der Außenheizung höher, aber bei CCl_4 auch unter Umständen tiefer als die wahre Siedetemperatur liegen kann. Denn CCl_4 hat eine sehr kleine Verdampfungswärme, so daß bei nicht ganz idealer Wärmeisolierung des Dampftraumes leicht eine vollständige Kondensation, ja sogar (im Gegensatz zu Wasser) ein Sinken der Temperatur des Dampfes bis unter den Siedepunkt eintreten könnte. Außerdem war bei CCl_4 die Einregelung der Außenheizung dadurch erschwert, daß das Präparat (Kahlbaum-Präparat

¹⁾ „Theoretische“ Überhitzung (bei $\mu = 554 \cdot 10^{-6}$ [cm/sec]):

$$\Delta p = \frac{\mu}{K} = \frac{554 \cdot 10^{-6}}{26000 \cdot 10^{-6}} = 0,0213 \text{ mm Hg};$$

$$\Delta \vartheta = \frac{0,0213}{23,56} = 0,000905^\circ \text{C} \approx 0,001^\circ \text{C}.$$

für
war
erwa
stan
Sied
als

(dop
zwei

„Reines“ Wasser

„Glaswasser“

für analytische Zwecke, welches unter Lichtabschluß destilliert worden war) trotz mehrmaliger Destillation eine Siedezone aufwies. Es war zu erwarten, daß die Abweichungen bei Wasser mit seinem vollkommen konstanten Siedepunkt, den man auf einfache Weise in einem Regnaultschen Siedegefaß herstellen und dauernd kontrollieren konnte, kleiner sein würden als bei CCl_4 , was die Versuche auch wirklich bewiesen.

Messungen mit Wasser. Es wurden 14 Messungen mit „reinem“ Wasser (doppelt destilliertes Wasser; als Verdampfungsgefäß diente ein durch fast zweijährige Verwendung ausgelaugtes Duraxgefäß), davon 3 bei niedrigeren,

Tabelle 2. Die Oberflächenüberhitzungen von Wasser.

	Nr.	$\mu \cdot 10^6$	„Sd“	$\Delta \vartheta$	„Dpf“	„Sd“	$\Delta \vartheta_{gem}$	„Dpf“
		cm/sec	°C			°C		
„Reines“ Wasser	1	117	0,027	—	—	0,067	—	—
	2	136	011	—	0,062	064	—	0,115
	3	142	003	—	038	054	—	089
	4	201	0,024	—	0,035	0,097	—	0,107
	5	207	016	—	035	072	—	091
	6	—	011	—	040	056	—	086
	7	177	005	—	013	059	—	067
	8	222	038	—	—	097	—	—
	9	215	056	—	008	150	—	086
	10	237	046	—	—	131	—	—
	11	222	035	—	—	099	—	—
	12	215	032	—	059	099	—	126
	13	200	048	—	—	072	—	—
	14	218	041	—	024	099	—	083
„Glaswasser“	15	216	0,044	—	0,082	0,109	—	0,146
	16	—	038	—	059	089	—	110
	17	—	032	—	023	099	—	090
	18	—	067	—	044	134	—	161
	19	—	035	—	038	081	—	083
	20	—	043	—	0,005	078	—	030
	21	227	030	—	+ 0,051	067	—	115
	22	184	054	—	064	091	—	102
	23	—	087	—	087	141	—	141
	24	—	091	—	064	142	—	115
	25	241	075	—	089	137	—	150
	26	239	067	—	077	141	—	150
	27	210	043	—	072	099	—	129
	28	248	040	—	0,008	094	—	046
	29	218	048	—	0,000	115	—	067
	30	212	066	—	+ 0,008	125	—	067
	31	216	064	—	047	134	—	117
	32	203	042	—	017	106	—	082
	33	210	043	—	072	090	—	119
	34	212	056	—	062	110	—	115
	35	201	045	—	072	099	—	126
	36	195	038	—	056	086	—	105

11 bei höheren Belastungen und 22 Messungen mit „Glaswasser“ (vgl. S. 218) durchgeführt. Wie die folgende Tabelle zeigt, stimmen die auf das kupferne Siedegefaß („*Sd*“) bezogenen und die auf den Dampfraum des Verdampfungsgefäßes („*Dpf*“) bezogenen Überhitzungen (sowohl die extrapolierten wie die gemessenen) nur dann miteinander überein, wenn über eine genügend große Anzahl von Versuchen das Mittel genommen wird, dann allerdings ist die Übereinstimmung eine vollkommene.

Tabelle 3. Mittelwerte (Wasser).

	Zahl der Messungen	$\mu_m \cdot 10^6$	<i>Sd</i> $\Delta \vartheta_m$ <i>Dpf</i>		<i>Sd</i> $K_m \cdot 10^6$ <i>Dpf</i>		$K_m \cdot 10^6$
		cm/sec	°C		cm sec · mm Hg		cm sec · mm Hg
„Reines“ Wasser	3	132	0,014	0,050	349	(97,8)	270 (2,0 %)
	11	212	0,032	0,031	245	253	
Glaswasser	22	216	0,052	0,052	153	153	150 (1,1 %)

	Zahl der Messungen	$\mu_m \cdot 10^6$	<i>Sd</i> $\Delta \vartheta_{gem,m}$ <i>Dpf</i>		<i>Sd</i> $K_{gem,m} \cdot 10^6$ <i>Dpf</i>		$K_{gem,m} \cdot 10^6$
		cm/sec	°C		cm sec · mm Hg		cm sec · mm Hg
„Reines“ Wasser	3	132	0,062	0,102	79,0	(47,8)	83
	11	212	0,094	0,092	83,5	85,5	
Glaswasser	22	216	0,108	0,108	74,0	74,0	74

Selbstverständlich ergeben sich durch „direkte Messung“ noch zu große Oberflächenüberhitzungen (die ihnen entsprechenden *K*-Werte sind für „reines“ Wasser im Mittel $83 \cdot 10^{-6}$, für Glaswasser $74 \cdot 10^{-6}$), während man durch Extrapolation wesentlich kleinere Oberflächenüberhitzungen erhält. Sie betragen bei „reinem“ Wasser bei einer mittleren Belastung von $212 \cdot 10^{-6}$ [cm/sec] etwa 0,03° C, für „Glaswasser“ bei $216 \cdot 10^{-6}$ [cm/sec] etwa 0,05° C. Mit Hilfe von Sättigungsdrucktabellen¹⁾ ermittelt man aus dem $\Delta \vartheta$ das ihm entsprechende Druckintervall Δp (bei Wasser ergibt sich dies bei einem mittleren Barometerstand in sehr guter Näherung durch Multiplikation mit 27,0) und damit auch die Werte für den V. K.: für „reines Wasser“ erhält man durch entsprechende Mittelbildung²⁾

¹⁾ Wärmetabellen (nach Messungen der P. T. R.) von Holborn, Scheel u. Henning. — ²⁾ Es wurden die Messungen für „reines“ Wasser in zwei Gruppen, die je einer ungefähr gleichen mittleren Belastung entsprachen, eingeteilt. Zur Gesamt-Mittelbildung wurden bei „reinem“ Wasser nur die „*Sd*“-Werte herangezogen, denn wie schon bemerkt, haben die auf „*Dpf*“ bezogenen

$270 \cdot 10^{-6}$ [cm/sec · mm Hg] oder 2,0 % des gaskinetischen Maximalwertes $13400 \cdot 10^{-6}$; demgegenüber ist die Geschwindigkeit der Verdampfung (unter sonst gleichen Umständen) bei „Glaswasser“ nur halb so groß: hier ist der V. K. $150 \cdot 10^{-6}$ oder 1,1 %.

Zu bemerken ist, daß hierbei der *mittlere* V. K. aus der Formel

$$K_m = \frac{\mu_m}{\Delta p_m} = \frac{\sum_i \mu_i}{\sum_i \Delta p_i}$$

berechnet wurde, obwohl dies zunächst mathematisch nicht ganz einwandfrei erscheinen mag und man vielleicht meinen könnte, in üblicher Weise das arithmetische Mittel

$$K_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{\Delta p_i}$$

anwenden zu sollen. Doch überlegt man leicht, daß der erstere Vorgang der *physikalisch* richtige ist, denn erstens sind die Belastungen in den einzelnen Versuchen nur wenig voneinander verschieden, so daß eine Mittelung statt über die Werte $\mu_i/\Delta p_i$ über die Werte des Nenners allein gegeben erscheint. Vor allem aber ist eine *solche* Mittelung auch nötig, da wegen der großen Schwankungen der Einzelwerte von Δp_i überhaupt nur ein statistischer Mittelwert dieser Größe physikalisch sinnvoll ist ¹⁾.

Was die *Genauigkeit der Messungen* betrifft, so liegt der Grund der beträchtlichen Abweichungen der Einzelversuche untereinander in der Methode der Messung selbst, und zwar in erster Linie in der Unmöglichkeit der Vermeidung der zeitlichen Temperaturschwankungen in einer überhitzten Flüssigkeit zufolge Wärmeströmungen und der dadurch bedingten Unsicherheit der Einzelmeßpunkte und damit auch der extrapolierten Geraden, nur zum geringeren Teil in der praktischen Schwierigkeit einer weiteren wesentlichen Verfeinerung der optischen Beobachtung des Thermo-elementes sowie der Temperaturmessung. Durch die Mittelbildung über viele Versuche werden nun jene Fehler, die durch die Ungenauigkeit der

Überhitzungen bei einer geringen Zahl von Einzelmessungen keine besondere Genauigkeit. Die ihnen entsprechenden K -Werte sind deshalb in den betreffenden Fällen eingeklammert.

¹⁾ Dieser Umstand wird entscheidend, wenn negative oder Null-Einzelwerte von Δp_i auftreten, s. die Messungen von CCl_4 . Bei den Messungen von Wasser und Glaswasser ist es, wie man sich leicht überzeugen kann, für die Größenordnung der mittleren K -Werte (zumindest der auf „*Sd*“ bezogenen) gänzlich belanglos, ob die Mittelung so wie oben gefordert erfolgt oder ob man das gewöhnliche arithmetische Mittel $\frac{1}{n} \sum \frac{p_i}{\Delta p_i}$ bildet oder etwa noch irgendein anderes geeignetes Mittel.

Einzelmeßpunkte (Beobachtung der Temperatur sowie der Höhe des Thermoelementes) entstehen, weitgehend eliminiert. Das so erhaltene Mittel könnte daher in seinem absoluten Wert wesentlich nur mehr durch zwei absolute Fehler, nämlich den „Schwerpunktsfehler“ und die Unrichtigkeit des als Koordinatenursprung definierten Siedepunktes beeinträchtigt werden.

Der „*Schwerpunktsfehler*“ (die Lötstelle liegt nicht ideal horizontal, wie es für die Temperaturmessung nötig wäre, sondern ist etwas gegen die Horizontale geneigt) wurde nun einerseits durch wiederholte genaue Beobachtung und Justierung der Lötstelle mit einem Mikroskop direkt festgestellt, eliminiert oder berücksichtigt, andererseits ständig indirekt verifiziert, indem nämlich die Abweichungen der wirklich gemessenen $\Delta \vartheta/h$ -Kurven von der Linearität tatsächlich bei der halben Dicke der Lötstelle begannen.

Somit bleibt nur mehr eine einzige Möglichkeit für eine allfällige Unsicherheit bzw. Unrichtigkeit unserer Meßergebnisse, nämlich die Lage des richtigen Koordinatenursprungs, also des *Siedepunktes*. Die absolute Genauigkeit unserer Messungen ist also praktisch durch die Genauigkeit des verwendeten Siedegefäßes gegeben; für das von uns verwendete Siedegefäß aus Kupfer betrug sie aus prinzipiellen Gründen 0,01 bis 0,02° C (absolut), wobei selbstverständlich der Überdruck im Siederaum möglichst genau zu berücksichtigen und alle möglichen Temperaturmeßfehler (etwa durch störende Thermokräfte, Wärmeableitung usw.) aufs sorgfältigste zu vermeiden waren. Wir bemerken also, daß unser Ergebnis für „reines“ Wasser und um so mehr für „Glaswasser“ selbst im allernüchternsten Falle eines Ursprungsfehlers von $-0,02^\circ\text{C}$ in seiner *Größenordnung* durchaus erhalten bleibt, es würde der V. K. von „reinem“ Wasser statt 2 % dann etwa 6 % des theoretischen Wertes, der von „Glaswasser“ statt 1 % etwa 2 % ausmachen.

Nun wurde aber durch unsere Versuche eine vollkommene Übereinstimmung der Dampftemperatur im Dampfraum über der überhitzten Versuchsflüssigkeit mit der im Siedegefäß gemessenen Siedetemperatur festgestellt, und es kann offenbar die Temperatur des Dampfes über einer überhitzten Flüssigkeitsoberfläche im stationären Zustand des „Verdampfens“ bei entsprechender Wärmeisolation nur zwischen der Gleichgewichts-Siedetemperatur und der Oberflächentemperatur liegen, nicht aber *unter* der Siedetemperatur. Sogar bei den üblichen Siedegefäßen, wo als Wärmeschutz nach außen lediglich der Dampfschutzmantel um den eigentlichen Temperaturmeßraum verwendet wird, ist nach Henning¹⁾

¹⁾ l. c., S. 251.

„eine vollständige Kondensation oder gar ein Sinken der Temperatur unter dem Siedepunkt, besonders bei Wasser mit seiner großen Kondensationswärme nicht leicht zu befürchten“. Bei unseren Verdampfungsversuchen wird aber außer einem Dampfmantel noch eine zusätzliche Außenheizung verwendet. Dies macht es wahrscheinlich, daß unser Koordinatenursprung eher etwas zu hoch als zu tief liegt, die Überhitzungen also eher etwas zu klein als zu groß gemessen wurden und damit unserem Ergebnis, daß der *V. K. des Wassers nur einige wenige Prozente des gaskinetischen Maximalwertes* ausmache, eine unbedingt verlässliche Bedeutung zukommt¹⁾.

Bei den *Versuchen mit CCl₄* ist, wie schon oben bemerkt, die Genauigkeit wegen der größeren Unsicherheit der Dampftemperatur im Verdampfungsgefäß eine geringere als bei den Wasserversuchen. Doch zeigt die Mittelung über 21 Versuche, daß die Oberflächenüberhitzungen bei dieser Flüssigkeit — im Gegensatz zu Wasser — sicher außerordentlich klein sein müssen und daß man hier jedenfalls die Größenordnung des kinetischen Maximalwertes für den V. K. als bestätigt anzusehen hat¹⁾.

Man überzeugt sich leicht durch eine Überschlagsrechnung, daß ein allfälliger Meßfehler zufolge Wärmeableitung von der Lötstelle des die Oberflächentemperatur messenden Thermoelementes unter den gegebenen Umständen nur Bruchteile eines Prozents betragen kann.

Es sei zum Schluß noch bemerkt, daß unsere Messungen außer den Werten für den V. K. (bzw. K. K.) der untersuchten Flüssigkeiten eine direkte *experimentelle Bestätigung der Grenzschichttheorie* der Flüssigkeiten beim Verdampfen liefern. Die Vorstellung Bosnjaković' von einer dünnen thermischen Grenzschicht an der verdampfenden Flüssigkeitsoberfläche, die sich schon rein qualitativ bei der Entwicklung der vorliegenden Arbeit als sehr fruchtbar erwiesen hat, darf nunmehr in gewissem Sinne (vgl. die Fußnote auf S. 220) auch als quantitativ gesichert gelten. So erhält man aus der Verdampfungsgeschwindigkeit und der Größe des in der Grenzschicht auftretenden (gemessenen) Temperaturgefälles mit

¹⁾ Alle in der vorliegenden Arbeit angegebenen extrapolierten Oberflächenüberhitzungen $\Delta \theta$ wurden auf graphischem Wege (und zwar von zwei unabhängig voneinander arbeitenden Personen auf wenige Prozente gleich) erhalten. Eine nachträglich für jede einzelne Kurve durchgeführte rechnerische Extrapolation (nach der Methode der kleinsten Quadrate) zeigte, daß die Genauigkeit dieser graphischen Methode ausreichend ist und daß sich an den prinzipiellen Ergebnissen unserer Messungen hierbei nicht das geringste ändert. So ergab sich z. B. als mittlerer V. K. für „reines“ Wasser statt $270 \cdot 10^{-6}$ der um 16 % kleinere Wert $227 \cdot 10^{-6}$ [cm/sec · mm Hg].

Hilfe der Gleichung (6) Wärmeübergangszahlen, die mit den in überhitzten (allerdings siedenden) Flüssigkeiten gemessenen¹⁾ praktisch vollkommen übereinstimmen.

Weiter gestattete die Feinheit des Thermoelementes, die Dicke einer solchen thermischen Flüssigkeitsgrenzschicht zum erstenmal tatsächlich zu messen. Sie ergab sich für Wasser bei einer mittleren Belastung von $7,3 \text{ [kg/m}^2 \cdot \text{h]}$ im Mittel aus vielen Versuchen zu $0,66 \text{ mm}$, bei CCl_4 bei $29,5 \text{ [kg/m}^2 \cdot \text{h]}$ zu $0,32 \text{ mm}$. Diese Werte stimmen in ihrer Größenordnung überein mit denjenigen, die man erhält, wenn man die Wärmeübertragung in der dünnen Grenzschicht als durch reine Wärmeleitung bewirkt ansieht und den Einfluß der Konvektion vernachlässigt; durch Gleichsetzung der an die Oberfläche übergegangenen Wärmemenge $\alpha \cdot O \cdot \Delta \vartheta' \cdot dt$ mit der durch Wärmeleitung in der Grenzschicht von der Dicke Δ transportierten $\lambda \cdot \frac{\Delta \vartheta'}{\Delta} \cdot O \cdot dt$ erhält man die Beziehung:

$$\Delta[m] = \frac{\lambda}{\alpha} \cdot \frac{[\text{Cal/m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ \text{C}]}{[\text{Cal m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ \text{C}]}$$

Versucht man umgekehrt mit den beobachteten Δ - und den aus Gleichung (6) ermittelten α -Werten die Wärmeleitzahl λ der Flüssigkeit zu berechnen, so erhält man hierfür bei Wasser 1,27 mal, bei CCl_4 1,72 mal zu große Werte. Danach tritt also der Anteil der Konvektion bei der Wärmeübertragung in der dünnen Flüssigkeitsgrenzschicht gegenüber dem der reinen Wärmeleitung (unter den gegebenen Versuchsbedingungen) zurück; andererseits sind aber die Konvektionsströmungen heftig genug, um die früher besprochene Ungenauigkeit der Einzelmeßpunkte bei der Beobachtung der Temperatur in der Grenzschicht hervorzurufen.

Zum Schlusse möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. H. Mache, meinen aufrichtigen Dank sagen für das große Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte und für manche wertvolle Aussprache, sowie für die Überlassung der Institutseinrichtungen zur Ausführung der Versuche. Herzlich danke ich auch meinem Kollegen, stud. phys. Karl Kadletz, für seine Hilfe beim Bau der Versuchsanordnung und bei der Ausführung der Messungen.

¹⁾ Jacob-Linke, Phys. ZS. **36**, 267, 1935.